

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

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXVI**

**№ 10**

Москва  
2022

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 XXXVI,  
У78 № 10 (259). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 130 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2022», XXXVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2022», 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

**Инжиниринг энергоресурсосберегающих химических технологий и инновационных материалов. Логистика ресурсосбережения, технологическая инноватика, стандартизация и сертификация в химической промышленности**

Серикова В.Ю., Комарова С.Г.

**СЕРТИФИКАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ С УЧЁТОМ МИНИМИЗАЦИИ ЗАТРАТ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ.....8**

Быков В.И., Ильина С.И., Логинов В.Я., Равичев Л.В., Титов А.А.

**МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ .....11**

Тарасова Т.А., Кузнецова И.К., Кабанов О.В., Быков В.И.

**ЗАКОНЫ ПЕРЕНОСА КАК ОСНОВА ПОЛУЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ БАЛАНСОВЫХ УРАВНЕНИЙ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ.....14**

Давыдов Н.В., Ермишкина И.С., Марциохо А.И., Невмятулина Х.А., Абрашов А.А., Парфёнова В.Д.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ДЛЯ АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ .....17**

Сухоедова В.В., Путинцева А.В.

**РАЗРАБОТКА ОРГАНИЗАЦИОННОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ.....20**

Владимиров В.А., Комарова С.Г.

**ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ НОРМАТИВНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА И РЕГИСТРАЦИИ «ЗЕЛЕННЫХ» УДОБРЕНИЙ .....23**

Золототрубова А.А., Мазурова Д.В., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

**РАСТВОР НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО АМОРФНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ.....27**

Орлова К.А., Шелухин М.А., Подшибнев М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО ЛИГАНДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА КАТОДНЫЙ ВЫХОД ПО ТОКУ И СОСТАВ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ .....30**

Солопчук М.С., Шмелькова П.О., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Чуднова Т.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ РАСТВОРА ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ .....33**

Судоргин Д.М., Заходякин Г.В.

**ЦИФРОВИЗИРОВАННОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЦЕПИ ПОСТАВОК ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО РЕЦИКЛИНГА ПЛАСТИКА.....36**

|   |           |
|---|-----------|
| Кабанова Т.А., Парфёнова В.Д., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А.<br><b>ЗАЩИТНЫЕ ПРОТИВООБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ<br/>ПОКРЫТИЯ.....</b>   | <b>40</b> |
| Бельский В.В., Советин Ф.С., Чуднова Т.А., Гартман Т.Н., Панкрушина А.В.<br><b>РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ<br/>ПОЛУЧЕНИЯ СЛАБОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ.....</b>                         | <b>43</b> |
| Щербакова А.В., Алешина В.Х., Григорян Н.С.<br><b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТ МЕДНЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ<br/>ПЛАТ НА БЛЕСК ПОКРЫТИЯ.....</b>   | <b>46</b> |
| Богомолова Д. Д., Советин Ф. С., Чуднова Т. А., Гартман Т. Н., Панкрушина А. В.<br><b>РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ<br/>ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЕРЫ.....</b>                  | <b>49</b> |
| Холодкова А.Г., Серов А.Н., Ваграмян Т.А.<br><b>ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СОВМЕСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ И<br/>ЦИНКА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ БЕСЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ .....</b>                                     | <b>52</b> |
| Ефимов И. С., Советин Ф. С., Чуднова Т. А., Гартман Т. Н., Панкрушина А. В.<br><b>РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ<br/>ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМИДА ТЕХНОЛОГИЯ СТАМИКАРБОН .....</b>           | <b>55</b> |
| Хтет Аунг, Лин Маунг Маунг, Каграманов Г. Г.<br><b>ОЧИСТКА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА<br/>БАРОМЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ.....</b>  | <b>58</b> |
| Давронов М.Х., Макаров Н.В., Рахматуллаев И.А.<br><b>ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ, СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ<br/>МИКРОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ<br/>МИКРОВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ.....</b> | <b>60</b> |
| <b>Специальная химия, пожарная и промышленная безопасность (технологии и<br/>материалы специального и двойного назначения, пожаро- и<br/>взрывобезопасность)</b>  |           |
| Синебрюхова А.Н., Степанова Е.Р., Сизов В.А., Лямкин Д.И.<br><b>ФАЗОВАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МОРОЗОСТОЙКИХ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ<br/>ПРОПИЛЕНОКСИДНОГО КАУЧУКА .....</b>  | <b>65</b> |
| Асатрян О.М., Гаджиев Г.Г.<br><b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСИМАЛЬНО ДОПУСТИМОГО КОЛИЧЕСТВА ЛВЖ ДЛЯ<br/>ПОМЕЩЕНИЙ КАТЕГОРИЙ В.....</b>  | <b>68</b> |

Кузина Е.А., Ильичева Н.Н., Степанова Е.Р.

**ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТА К-7 НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАУЧУКА СКДМ-80 С ХИНОЛОВЫМ ЭФИРОМ .....74**

Козлов К.С., Аносова Е.Б.

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ ШАТУРСКОГО РАЙОНА МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ.....77**

Ермакова Е.С., Ильичева Н.Н., Степанова Е.Р.

**ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТА К-7 НА РЕОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ КАУЧУКА СКИНЛ-М .....80**

Ермаков А.В., Мануйлова А.М., Рудаков Г.Ф.

**СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ 3-(3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-В][1,2,4,5]ТЕТРАЗИН-7-АМИНОВ .....83**

Губина А.О., Смирнова А.Д., Синдицкий В.П., Парахин В.В., Смирнов Г.А.

**ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД АЛКИЛНИТРАМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕНТАНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА .....86**

Тимофеева В.А., Батогова Д.М., Васин А.Я., До Т.Х., Шушпанов А.Н.

**ОЦЕНКА ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОДУКТА БАКЛОФЕНА – П-ХЛОР-НИТРОСТИРОЛА .....89**

Кувалдин Я.Н., Кондакова Н.Н.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ.....92**

Ванданова Н.Б., Григорьева В.В., Колесов В.И., Левшенков А.Н., Манахова Е.С., Синдицкий В.П.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К УДАРУ 3,6-ДИФЕНИЛ-1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНА .....96**

Ярмизина М. В., Готфрид С. Д., Михалёв Д. Б.

**ИЗУЧЕНИЕ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ .....99**

Готфрид С.Д., Макринов Д.В., Михалёв Д.Б.

**ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ДЫМООБРАЗОВАНИЯ И ОГНЕТУШАЩУЮ СПОСОБНОСТЬ АЭРОЗОЛЕОБРАЗУЮЩЕГО ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО СОСТАВА .....102**

Устинова С.В., Шушпанов А.Н., Колосков С.А., Васин А.Я.

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРООПАСНОСТИ АЗОРУБИНА .....105**

Аверьянов А.А., Гулаков М.Ю., Денисюк А.П.

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗАТОР ГОРЕНИЯ ДЛЯ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ .....108**

Сидорова П.Г., Моисеев Д.М., Сизов В.А.

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ МАРГАНЦА НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИЧНЫХ ТОПЛИВ .....112**

Омран Ф.Ш., Доценко В.Д., Сизов В.А.

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ КАК ВОЗМОЖНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....116**

Зар Ни Аунг, Евграфов Г.А., Денисюк А.П.

**ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГОРЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ .....120**

Султанов Е.В., Булушев Д.А., Акинин Н.И., Смирнов С.П.

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА (II) В ПРОДУКТАХ ВЗРЫВА МОДЕЛЬНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ .....124**

**Инжиниринг энергоресурсосберегающих химических технологий и инновационных материалов. Логистика ресурсосбережения, технологическая инноватика, стандартизация и сертификация в химической промышленности.**

УДК 658.562.5

Серикова В.Ю., Комарова С.Г.

## СЕРТИФИКАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ С УЧЁТОМ МИНИМИЗАЦИИ ЗАТРАТ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ

Серикова Виктория Юрьевна – магистрант 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; maksim2647vika@gmail.com.

Комарова Светлана Григорьевна – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»;

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены различные методы минимизации затрат, в том числе уменьшение количества образцов при испытаниях и выбор лаборатории для испытаний. Они влияют на сокращение затрат при сертификации технологического оборудования, что финансово поддерживают инженеринговые компании. Для эффективной работы в сфере проектирования качества продукции и сертификации компании нефтегазовой отрасли для сохранения лидерских позиций вынуждены использовать различные инновационные методы.*

*Ключевые слова: сертификация оборудования, нефтегазовая отрасль, минимизация затрат на сертификацию при испытаниях.*

## CERTIFICATION OF EQUIPMENT IN THE OIL AND GAS INDUSTRY TAKING INTO ACCOUNT THE MINIMIZATION OF TESTING COSTS

Serikova V.YU.<sup>1</sup>, Komarova S.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses various methods of minimizing costs, including reducing the number of samples during testing and choosing a laboratory for testing. They are directly aimed at minimizing the costs of certification of technological equipment, which, of course, is financially supported by engineering companies. After all, the relevance of the methods is that in the modern world, companies that want to maintain leadership positions in the oil and gas industry are forced to use many levers for effective work, including in the field of design, product quality and certification.*

*Keywords: equipment certification, oil and gas industry, minimization of cost for certification during testing.*

### Введение

Россия является одним из крупнейших в мире производителей и экспортеров продукции нефтеперерабатывающей промышленности. В стране действуют свыше 100 нефтезаводов различной мощности, обеспечивающих нефтепродуктами население и предприятия России, а также поставляющих свою продукцию на экспорт. В связи с ростом нефтедобычи в последнее десятилетие наблюдается устойчивая тенденция увеличения производства основных продуктов нефтепереработки – бензина, дизтоплива, топчного мазута и смазочных материалов. Соответственно, для нормального функционирования нефтегазовой отрасли необходимо производить качественное технологическое оборудование [1].

В настоящее время российские производители технологического оборудования проживают не лучшие времена, а инженеринговым компаниям, деятельность которых базируется на поставке оборудования конечным заказчикам на нефтеперерабатывающие предприятия, приходится большую часть оборудования приобретать за рубежом. Затраты, конечно, возрастают. В них входит не только логистика – проработка пути поставок, но и сертификация. При условии того, что малая часть оборудования закупается в России,

зарубежное оборудование необходимо сертифицировать на территории Таможенного союза. Заводы-производители отечественного оборудования предоставляют вместе с оборудованием все сертификаты соответствия. Другое дело - иностранное оборудование. Его необходимо дополнительно самостоятельно сертифицировать, т.к. в большинстве случаев товары произведены зарубежной страной, что приводит к дополнительным затратам и увеличению сроков поставки [2].

Проследим движение продукции. Инжиниринговая компания закупает товар и импортирует его в Россию. Предварительно, заключается контракт (договор поставки) с производителем данного товара или с поставщиком. Чаще всего договор носит разовый характер, т.е. на единичную поставку. Надо понимать, что на данную партию оформляется разрешительный документ, по которому провозить груз возможно только один раз. Далее либо покупатель или поставщик осуществляет доставку товаров, после чего груз поступает на таможенную и данные контракта вносятся в таможенную декларацию. На стадии заключения договора проводится процедура получения необходимой разрешительной документации, то есть сертификация продукции. Для таможенного

оформления они просто необходимы. В обязательном порядке в сертификате соответствия указывается наименование продукции с указанием артикулов или торговых марок, данные о компании получателе, производителе товара, номер и дата контракта (договора поставки). Далее, получив необходимые разрешительные документы, проводится процедура таможенного оформления, ввозится и реализуется [3], [4].

Однако, в большинстве случаев после первой поставки планируется и повторный ввоз данной продукции, и в таком случае не лишним будет обратить внимание на следующий момент. В том случае, если договор заключен не на одну поставку, то это облегчает ситуацию, и уже не нужно будет заново получать сертификаты. Но, если же заключается новый контракт – тогда нужно заново получать сертификаты, с указанием уже новых данных договора. Следовательно, договор нужно составлять так, чтобы при последующих поставках не менялся номер и дата договора, можно оформлять дополнительные соглашения к действующим договорам. В таком случае действие сертификатов будет распространяться на все последующие партии продукции. Важным нюансом являются и торговые марки, то есть бренды той или иной продукции, которые отражаются или в сертификате либо в приложении к сертификату соответствия. Нужно отразить в сертификатах максимально возможное количество моделей. Приведем пример. Предположим, сертификат соответствия выдан на трубопроводную арматуру определенной марки и при следующей поставке будут заявлены уже другие наименования иной марки того же производителя, что и при первой поставке продукции. То есть, по сути та же арматура, но данное изделие имеет другую маркировку (торговую марку). Следовательно, если в сертификатах не указана данная торговая марка, то нужно будет оформлять новый сертификат соответствия.

А если необходимо получить сертификаты на серийный выпуск? Стоимость сертификации на серию гораздо дороже. Тогда внесение наиболее полного перечня продукции в сертификат наиболее выгодно. Получать сертификаты на серийный выпуск определенной модели продукции для компании будет затратно.

Тогда необходимо прорабатывать историю закупок за продолжительный период времени. Соответственно, после чего можно сделать анализ – какая продукция больше всего востребована и, выявить наиболее выгодного производителя продукции. Весь полученный ассортимент сертифицируемой продукции необходимо будет объединить в группы по техническим характеристикам, будь-то объем, расчетное давление, рабочая среда. Сгруппировав по блокам оборудование, можно говорить конкретно о процессе сертификации. Далее сведения подаются в орган по сертификации. Эксперт рассматривает информацию и вносит замечания. В результате заявитель получает

сертификат, включающий в себя максимально возможный перечень продукции. Далее импортируемое технологическое оборудование ввозится по одному сертификату в течение его срока действия – 5 лет. Конечно, это значительная экономия для инжиниринговых компаний и не только в плане сертификации, но и трудозатрат [5].

Приведенный метод минимизации затрат на сертификацию сочетает в себе несколько так называемых способов - инструментов - «уменьшение количества документов», «оформление документов на серийный выпуск продукции» и «оформление документов на определенный срок».

Выделяют также следующие способы минимизации:

- Уменьшение количества образцов для испытаний;
  - Выбор лаборатории для испытаний;
- Рассмотрим каждый метод отдельно.

#### **Уменьшение количества образцов для испытаний**

Для получения разрешительной документации в большинстве случаев требуется, чтобы сначала продукцию проверили на соответствие установленным нормам. Для этого проводятся исследования с применением специализированного оборудования. Внушительная часть стоимости услуг по сертификации приходится как раз на испытания. Но компании и заводы-изготовители также стараются сэкономить на этом. Чем больше изделий нужно испытать, тем больше вы заплатите. Поэтому нужно максимально уменьшить количество испытываемых образцов. Испытаниям, как правило, подвергается типовой представитель линейки продукции. Это образец, в котором есть все составляющие целого ряда изделий. Или тот, который подвергается наибольшим нагрузкам при эксплуатации. Если рассмотреть вариант с объединением, который описывался выше, то можно отметить и «плюс» его в том, что из одной объединенной группы можно испытать один образец, что, конечно, дешевле в несколько раз, нежели, в варианте сертификации «по отдельности».

Иногда специалисты по сертификации не вникают в особенности изделия и его устройство. Отсюда возникают лишние образцы для испытаний. Задача заказчика прорабатывать количество образцов на испытания совместно с органом по сертификации (лабораторией). При необходимости дать разъяснение органу по сертификации, что нет необходимости сертифицировать определенные образцы.

#### **Выбор лаборатории для испытаний**

Если Вы оформляете разрешительные документы самостоятельно, то перед Вами встает вопрос о поиске лаборатории для проведения испытаний своей продукции. Найти лабораторию не так легко. Она должна быть, во-первых аккредитована, во-вторых иметь квалифицированный персонал и иметь средний ценовой прейскурант. Так как вы

обращаетесь в лабораторию впервые, то соответственно лаборатория, не зная Вас, завышает цены на отдельные услуги. В данной ситуации цены могут быть ниже, если вы обратитесь за данными услугами в орган по сертификации, так как они имеют уже договорные отношения с множеством лабораторий. При этом свою комиссию центр сертификации конечно тоже возьмет, но даже с этой комиссией цена может быть ниже или же примерно равной, но зато это избавит Вас от лишнего взаимодействия с лабораторией. Также у многих клиентов есть устоявшееся мнение, что все аккредитованные лаборатории для испытаний — государственные. Поэтому и стоимость услуг у них одинаковая. Но это вовсе не так. Например, цены столичных лабораторий могут быть выше, чем региональных, при этом у лабораторий, а также цены могут зависеть от области аккредитации лаборатории и ее репутации.

Актуальность метода, описываемого нами, состоит в том, что он предельно универсален логичен и прост для реализации в сложной экономической ситуации. Из положительных моментов, конечно же – минимизация затрат. Это помогает оставаться на плаву инжиниринговым компаниям, которые стремятся обеспечивать нефтегазоперерабатывающую отрасль нашей страны. Ведь сохраненные денежные средства останутся внутри компании, тем самым сохраняя возможность использования их на развитие других направлений.

#### Список литературы

1. Гусева, Т. А. Корпоративные системы стандартизации и сертификации при совершенствовании поставок оборудования для нефтегазового комплекса / Т. А. Гусева, В. Я. Кершенбаум // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2016. - № 3. – С. 4-8.
2. Кершенбаум, В. Я. Современные проблемы стандартизации и сертификации нефтегазового оборудования : монография / В. Я. Кершенбаум. – Москва : [б. и.], 2001. – 26 с. : ил.
3. Рахимбердиев, Д. Российская сертификация нефтегазового оборудования / Д. Рахимбердиев // Сборник трудов конференции / Наука и просвещение. – Пенза, 2019. – С. 50-52.
4. Основное положение стандартизации, метрологии и сертификации нефтегазового оборудования : учеб. пособие / А. И. Владимиров, В. Я. Кершенбаум, М. З. Хостиков, Т. А. Чернова ; АНО «Технонефтегаз». – Москва : АНО «Технонефтегаз», 2001. - 250 с. - ISBN 5-93157-055-1.
5. Кершенбаум, В. Я. Размышления о стандартах и сертификации нефтегазового оборудования / В. Я. Кершенбаум // Надежность и сертификация оборудования для нефти и газа. – 1998. - № 1. – С. 20-24.

УДК66.081

Быков В.И., Ильина С.И., Логинов В.Я., Равичев Л.В., Титов А.А.

## МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

Быков Владислав Игоревич – аспирант 2 года обучения кафедры процессов и аппаратов химической технологии; [wladbig@gmail.com](mailto:wladbig@gmail.com).

Ильина Светлана Игоревна - кандидат химических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии.

Логинов Владимир Яковлевич - кандидат химических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии.

Равичев Леонид Владимирович - кандидат химических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии.

Титов Алексей Алексеевич - магистрант 2-го года обучения кафедры процессов и аппаратов химической технологии.

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

*В статье рассмотрены мембранные методы получения электрической энергии – осмотические электростанции и обратный электродиализ. Оба метода основаны на градиенте солености, в частности – речной и морской воды.*

*Ключевые слова: обратный электродиализ, осмос, осмотическая электростанция, речная вода, морская вода.*

## MEMBRANE METHODS FOR PRODUCING ELECTRIC ENERGY

Bykov V.I., Il'yina S.I., Loginov V.Ya., Ravichev L.V., Titov A.A.

*The article discusses membrane methods for generating electrical energy - osmotic power plants and reverse electro dialysis. Both methods are based on the salinity gradient, in particular, river and sea water.*

*Keywords: reverse electro dialysis, osmosis, osmotic power plant, river water, sea water.*

**Введение**

Энергетическая проблема — одна из основных проблем человечества. В нынешнее время мы сталкиваемся с проблемой энергетического кризиса, который влечет за собой ряд других экологических и экономических проблем. На протяжении многих лет использование различных видов энергии в мире увеличивается стремительными темпами. Основными источниками электроэнергии являются теплоэлектростанции, гидроэлектростанции, атомные электростанции. Главные проблемы этих источников – использование невозобновляемых ресурсов и загрязнение окружающей среды.

К нетрадиционным источникам электроэнергии относятся источники, использующие возобновляемые ресурсы – к ним можно отнести ветроэнергетику, солнечную энергию и энергию приливов.

Главным преимуществом альтернативного получения энергии, помимо использования возобновляемых ресурсов, является отсутствие загрязнений среды при производстве энергии, а главными недостатками - высокая стоимость получаемой энергии (в разы превышающая стоимость энергии, получаемой традиционными способами), наличие суточных флуктуаций при получении электроэнергии.

Также стоит отметить загрязнение среды при производстве и утилизации компонентов нетрадиционных электростанций – свалки лопастей ветрогенераторов, загрязнение среды при производстве солнечных панелей.

На данный момент ведутся исследования альтернативных методов получения энергии с применением полупроницаемых мембран – осмотических электростанций [1].

Осмотические электростанции основаны на осмотическом переносе воды из-за разницы (градиента) концентраций речной и морской воды. Схема процесса представлена на рисунке 1.

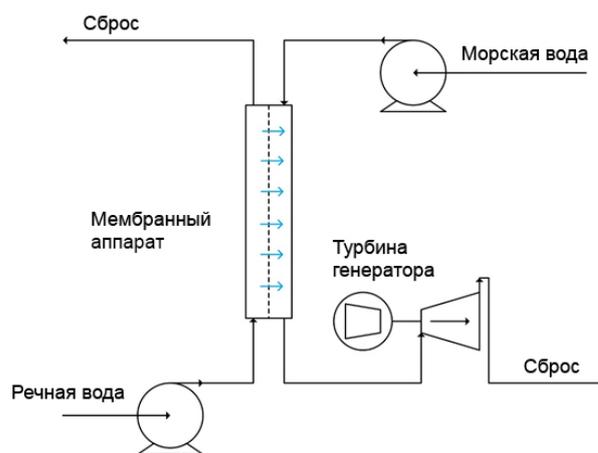


Рис. 1. Схема получения электроэнергии на осмотической электростанции

Процесс проводится в двухкамерном аппарате, разделенном полупроницаемой мембраной. При этом за счет осмоса вода из камеры с более низкой концентрацией, т.е. речной водой, переносится в камеру с более высокой концентрацией, т.е. морской водой, пока разница осмотических давлений не сравняется с давлением в камере с более высокой

концентрацией. В результате, в отсеке с морской водой создается избыточное давление, которое используется для вращения турбины, которая вырабатывает электрическую энергию.

На данный момент в мире существует экспериментальная осмотическая электростанция, построенная компанией Statkraft в Норвегии, городе Тофте, на территории целлюлозно-бумажного комбината «Södra Cell Tofte». Производительность электростанции – 4 кВт, к 2015 году планировалось расширение электростанции до 25 МВт. Однако, в 2014 году Statkraft объявила о прекращении этого проекта вследствие низкой рентабельности из-за низкого градиента концентраций.

Также в последнее время начал развиваться другой мембранный метод – обратный электродиализ.

Обратный электродиализ – это процесс преобразования разности концентраций в электрическую энергию. При этом под действием диффузии в модуле создается направленный ток ионов за счет диффузии из камеры с более высокой в камеру с более низкой концентрацией. Катионы, согласно градиенту концентрации, диффундируют через полупроницаемую катионообменную мембрану из соленого потока в обессоленный. Таким же образом переходят анионы, но через полупроницаемую анионообменную мембрану. Ионный ток преобразуется в электрический на окислительно-восстановительных электродах. Схема процесса представлена на рисунке 2.

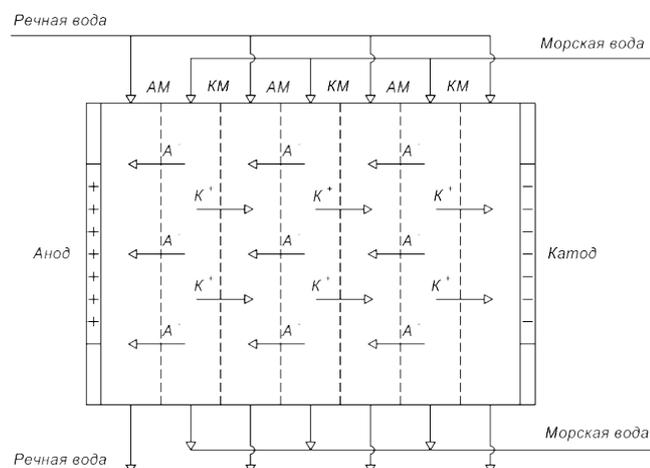


Рис. 2. Схема процесса обратного электродиализа

### Экспериментальная часть

Энергию градиента солености можно охарактеризовать как энергию смешения двух растворов с разной концентрацией соли – низкой (обессоленный раствор) и высокой.

Мощность обратного электродиализа можно рассчитать по формуле 1, включающей в себя параметры аппарата (число и площадь мембран), параметры мембраны (селективность, сопротивление) и параметры потоков (активности и удельное сопротивление растворов).

$$W_{max} = \frac{N \cdot A \left[ \left( \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c}{a_d} \right) \right]^2}{(RAEM + RCEM + dc/kc + dd/kd)}, \quad (1)$$

где  $a$  – селективность мембран,  $N$  – число мембранных пар (штук),  $A$  – площадь мембраны [ $m^2$ ];  $a_c$  и  $a_d$  – активности концентрированного и разбавленного растворов соответственно;  $RAEM$  и  $RCEM$  – сопротивление анионообменной и катионообменной мембран [ $\Omega \cdot m$ ];  $dc$ ,  $dd$  – толщина отсеков концентрирования и обессоливания [ $m$ ];  $kc$  и  $kd$  – удельное сопротивление концентрированного и разбавленного растворов соответственно.

Как можно увидеть, для проведения процесса необходимы мембраны, обладающие низким сопротивлением. Значительный вклад вносит удельное сопротивление растворов, которое связано с концентрацией раствора. С увеличением солености удельное сопротивление раствора падает, следовательно, основной вклад в сопротивление в уравнение вносит наименее концентрированный раствор.

Также стоит отметить, что влияние оказывает разница концентраций (как в диффузионных процессах, к примеру, в рассмотренной выше осмотической электростанции), а отношение активностей (концентраций) концентрированного и разбавленного растворов.

В работе по изучению и практическому применению обратного электродиализа для получения энергии из градиента солености морской и речной [2] воды было отмечено, что его невозможно использовать, так как при больших производительностях потребление электроэнергии насосами превышает производительность электродиализатора. Возможными путями решения данной проблемы является использование небольших потоков с более высокой концентрацией, применение более энергоэффективных насосов, а также мембран и аппаратов с меньшим гидродинамическим сопротивлением. Из-за этого встает вопрос о возможности применения обратного электродиализа на практике.

Проанализировав достоинства и недостатки предлагаемого метода, мы пришли к выводу, что он может быть использован на химических предприятиях, где промышленные сточные воды имеют высокую концентрацию, а также подаются под давлением. Такой вариант может решить вышеуказанные проблемы и сгенерировать часть электроэнергии, которая может быть возвращена обратно в процесс. Также при использовании его на концентрированных растворах можно будет решить проблему со сбросом концентрата в различных производствах (в результате процесса происходит разбавление). Также другим возможным решением является использования малых потоков. На этом принципе нами разрабатывался портативный источник питания при чрезвычайных ситуациях.

Зависимость мощности от солености более концентрированного раствора (от 1 до 100 г/л) при

постоянном солесодержании менее концентрированного раствора (0,3 г/л) представлена на рисунке 3. С увеличением солесодержания увеличивается мощность установки.

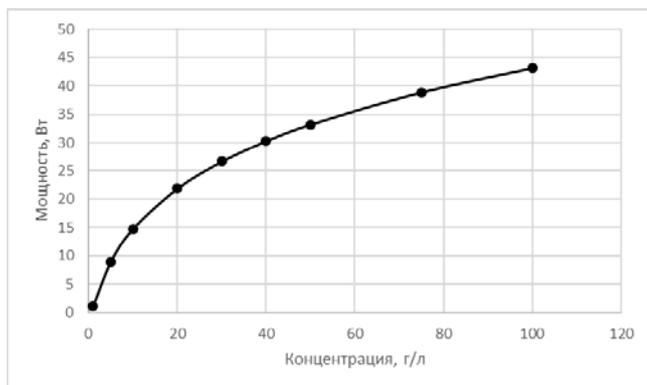


Рис. 3. Зависимость получаемой мощности от солесодержания более концентрированного раствора при постоянном солесодержании менее концентрированного раствора

Зависимость мощности от отношения солесодержаний при различных солесодержаниях высококонцентрированного потока представлена на рисунке 4. Как видно из графика, сначала начинается увеличение производительности, это связано с тем, что основной вклад в уравнение вносит отношение солесодержаний (концентраций). После достижения определенного порога, основной вклад вносит удельное сопротивление, которое увеличивается с уменьшением солесодержания менее концентрированного раствора, поэтому на графике наблюдается экстремум и снижение получаемой мощности.

Стоит уточнить, что из-за диффузионного переноса солесодержание и удельное сопротивление будет изменяться. Максимальная мощность во всех случаях наблюдается при отношении солесодержаний между 15 и 25.

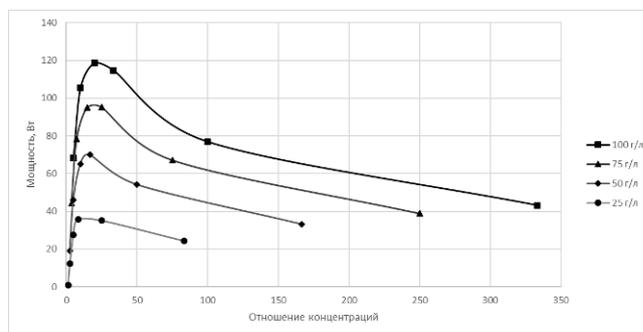


Рис. 4. Зависимость получаемой мощности от отношения солесодержаний при различных солесодержаниях более концентрированного раствора

### Заключение

К недостаткам обоих методов можно отнести достаточно низкое количество производимой электроэнергии. Также к недостаткам можно отнести то, что основным отходом являются солоноватые воды. Сброс солоноватых вод в окружающие воды, если он будет производиться регулярно и в больших количествах, вызовет колебания солёности. Хотя некоторое изменение солёности является обычным в местах, где речная вода впадает в океан или море, воздействие солоноватых вод на экосистемы можно свести к минимуму, откачивая ее в море и сливая в средний слой, подальше от поверхностных и донных экосистем.

### Список литературы

1. N. El Bassam, Distributed Renewable Energies for Off-Grid Communities. Elsevier, 2021. –594с.
2. Быков В.И., Ильина С.И., Равичев Л.В., Вегель Д.А., Титов А.А. Оценка эффективности получения электроэнергии методом обратного электролиза // Сборник материалов XXVII международной научно-практической конференции «Академическая наука - проблемы и достижения». –2021. –С. 87-90.

УДК 66.01

Тарасова Т.А., Кузнецова И.К., Кабанов О.В., Быков В.И.

## ЗАКОНЫ ПЕРЕНОСА КАК ОСНОВА ПОЛУЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ БАЛАНСОВЫХ УРАВНЕНИЙ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

В работе используются материалы заведующего кафедрой ПАХТ д.т.н. профессора Дмитриева Е.А. Тарасова Татьяна Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9. ; artana@bk.ru

Кузнецова Ирина Константиновна – кандидат технических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Кабанов Олег Викторович – доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Быков Владислав Игоревич- аспирант 2-го года обучения кафедры процессов и аппаратов химической технологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрен основной принцип в реализации системного подхода в процессе инженерного химико-технологического образования, а именно – необходимость рассмотрения законов переноса с целью получения основных балансовых уравнений сохранения массы и энергии при преподавании основных разделов курса «Процессы и аппараты химической технологии». Этот подход позволяет обеспечить целостность восприятия обучающимися связи между гидромеханическими, тепло- и массообменными процессами.*

*Ключевые слова: инженерное образование, законы переноса, балансовые уравнения, законы сохранения, уравнение неразрывности, уравнение конвективной диффузии.*

## TRANSFER LAWS AS A BASIS FOR OBTAINING THE BASIC BALANCE EQUATIONS OF MASS TRANSFER PROCESSES

Tarasova T.A., Kuznetsova I.K., Kabanov O.V., Bykov V.I.

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

*The article considers the basic principle in the implementation of a systematic approach in the process of engineering chemical and technological education, namely, the need to consider the laws of transfer in order to obtain the main balance equations for the conservation of mass and energy when teaching the main sections of the course "Processes and apparatuses of chemical technology". This approach makes it possible to ensure the integrity of students' perception of the relationship between hydromechanical, heat and mass transfer processes.*

*Key words: engineering education, transport laws, balance equations, conservation laws, continuity equation, convective diffusion equation.*

Одним из направлений повышения качества образования инженера, позволяющим сделать его образование фундаментальным, является применение системного подхода. Важной спецификой такого преподавания инженерных основ химической технологии является последовательность обучения от общего к частному. Для этого сначала следует изучить фундаментальные основы законов сохранения [1], [2], затем использовать полученные зависимости для вывода балансовых уравнений сохранения массы и энергии, определяющих интенсивность протекающих химико-технологических процессов и позволяющих рассчитать производительность соответствующих аппаратов [2], [3].

Прежде всего в учебных курсах следует показать, что балансовые уравнения сохранения массы и энергии получаются из единого фундаментального уравнения переноса [2],[3]. Например, уравнения сохранения энергии и массы в дифференциальной

форме математически выглядят одинаково, т.к. феноменологические законы Фурье и Фика имеют одну и ту же форму. Однако в настоящее время в учебных курсах эти уравнения получают отдельно. Также, например, выводят уравнение конвективной диффузии.

Таким образом, пока студент не поймет, что баланс массы можно составить для отдельных (независимых) компонентов и смеси, он будет воспринимать гидродинамическое уравнение сплошности и уравнение неразрывности в массообмене как разные, ничем не связанные соотношения.

Покажем, что уравнение конвективной диффузии является частным случаем уравнения неразрывности (сплошности) в отсутствие химической реакции.

Как известно, основное дифференциальное уравнение переноса субстанции – массы или энергии имеет вид [1]:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{q} = R \quad (1),$$

где  $\varphi$  – потенциал переноса (скалярная величина) – удельная, отнесённая к единице объёма, масса или энергия,  $\vec{q}$  – плотность потока субстанции, которая определяет удельный поток массы или энергии, [кг i/(м<sup>2</sup>·с)]; [Дж/(м<sup>2</sup>·с)],  $R$  – объёмные (непрерывно распределённые по объёму источники или стоки массы и энергии, которые могут существовать в рассматриваемой среде и характеризуются объёмной удельной мощностью поступления или ухода массы и энергии [кг i/(м<sup>3</sup>·с)]; [Дж/(м<sup>3</sup>·с)]

Получим уравнения неразрывности (сплошности) для двухкомпонентной системы.

Пусть имеется гомогенная смесь компонентов  $A$  и  $B$  с массовыми концентрациями  $\rho_A$  и  $\rho_B$ , где протекает реакция  $B \rightarrow A$ . Примем, что для смеси компонентов выполняется следующее правило:

$$\rho = \rho_A + \rho_B \quad (2)$$

Причём  $\rho = \text{const}$

Тогда, для компонентов  $A$  и  $B$  в случае переноса массы будем иметь:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{q}_A = R_A \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{q}_B = -R_B \quad (4)$$

Общая плотность потока массы или энергии складывается из двух векторных величин:

$$\vec{q} = \vec{q}_{Mm} + \vec{q}_{Km} \quad (5),$$

где,  $\vec{q}_{Mm}$  – плотность потока, обусловленная молекулярным переносом;

$\vec{q}_{Km}$  – плотность потока, обусловленная конвективным переносом.

Тогда имеем:

$$\vec{q}_A = -D_{AB} \operatorname{grad} \rho_A + \rho_A \vec{v} \quad (6)$$

$$\vec{q}_B = -D_{BA} \operatorname{grad} \rho_B + \rho_B \vec{v} \quad (7)$$

Подставляя (6) в (3) и (7) в (4) получим:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\operatorname{div} (-D_{AB} \operatorname{grad} \rho_A + \rho_A \vec{v}) + R_A \quad (8)$$

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\operatorname{div} (-D_{BA} \operatorname{grad} \rho_B + \rho_B \vec{v}) - R_B \quad (9)$$

Выражения (8) и (9) называются уравнениями неразрывности (сплошности) для компонентов смеси и описывают нестационарные поля концентраций компонентов  $A$  и  $B$  в движущейся среде:  $\rho_A = f_1(t, x, y, z)$  и  $\rho_B = f_1(t, x, y, z)$

Примем следующие соотношения:

$$\begin{aligned} & (-D_{AB} \operatorname{grad} \rho_A) + (-D_{AB} \operatorname{grad} \rho_B) = \\ & = [(-D_{AB} \operatorname{grad} \rho_A)] + [-D_{AB} \operatorname{grad}(\rho - \rho_A)] = 0 \end{aligned}$$

Поскольку  $\operatorname{grad} \rho = 0$  при  $\rho = \text{const}$  (для двухкомпонентной системы  $D_{AB} = D_{BA}$ ), то  $R_A - R_B = 0$ . Последнее выражение фактически означает, что источником  $A$  является  $B$ , и, скажем, из 1 кг  $B$  может образоваться только 1 кг  $A$ .

Складываем ур. (8) и (9) с учетом выше изложенного:

$$\frac{\partial (\rho_A + \rho_B)}{\partial t} = -\operatorname{div} [(\rho_A + \rho_B) \vec{v}]$$

получим:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} (\rho \vec{v}) = 0 \quad (10)$$

Полученное соотношение (10) называется уравнением неразрывности (сплошности) потока.

Уравнение конвективной диффузии является частным случаем уравнения (3) при постоянной плотности (общей концентрации)  $\rho$ , постоянном коэффициенте диффузии  $D$  и отсутствии объёмных источников (стоков) массы  $R = 0$ , которые возникают в результате химической реакции в рассматриваемом объеме, т.е.

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{q}_A = 0$$

Согласно ур. (6,7)

$$\begin{aligned} \vec{q}_A &= -D_{AB} \operatorname{grad} \rho_A + \rho_A \vec{v} \\ \vec{q}_B &= -D_{BA} \operatorname{grad} \rho_B + \rho_B \vec{v} \end{aligned}$$

Получим:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \operatorname{div} (-D_{AB} \operatorname{grad} \rho_A + \rho_A \vec{v}) = 0 \quad (11)$$

При  $D = \text{const}$  уравнение примет следующий вид:

$$\operatorname{div} (-D_{AB} \operatorname{grad} \rho_A) = -D_{AB} \nabla^2 \rho_A = -D_{AB} \Delta \rho_A \quad (12),$$

где  $\nabla^2, \Delta$  – оператор Лапласа.

Дифференциальная операция  $\operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi$  сопоставляет скалярную функцию  $\varphi$  и скалярную функцию

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \nabla^2 \varphi = \Delta \varphi$$

Дивергенцию от  $(\rho_A \vec{v})$ , как произведения векторной и скалярной величины, можно представить в виде:

$$\operatorname{div} (\vec{v} \rho_A) = \rho_A \operatorname{div} \vec{v} + \vec{v} \operatorname{grad} \rho_A \quad (13)$$

Тогда:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \rho_A \operatorname{div} \vec{v} + \vec{v} \operatorname{grad} \rho_A = D_{AB} \nabla^2 \rho_A \quad (14)$$

Для случая  $\rho = \text{const}$  (несжимаемые среды) с учетом уравнения неразрывности:

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0$$

соотношение (14) принимает следующую форму:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{v} \operatorname{grad} \rho_A = D_{AB} \nabla^2 \rho_A \quad (15)$$

Разделив каждый член уравнения на молярную массу распределяемого компонента ( $M_A$  – постоянная величина), с учётом  $\frac{\rho_A}{M_A} = C_A$  – объёмная молярная концентрация (км компонента/м<sup>3</sup>), будем иметь:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{v} \operatorname{grad} C_A = D_{AB} \nabla^2 C_A \quad (16)$$

Соотношение (16) называется уравнением конвективной диффузии и является частным случаем дифференциального баланса массы в движущейся среде, где имеет место диффузионный перенос. При этом накладываемые на него ограничения ( $\rho, D = \text{const}$ ) позволяют использовать его, как правило, для сред с небольшой концентрацией компонентов.

Полная форма уравнения конвективной диффузии в скалярном виде будет:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} = D_{AB} \left( \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) \quad (16a),$$

где члены последних уравнений учитывают:

$\frac{\partial c_A}{\partial t}$  - изменение концентрации во времени в данной точке пространства;

$\vec{v} \text{ grad} p c_A$  - учитывает изменение концентрации за счет конвекции;

$D_{AB} \nabla^2 c_A$  - учитывает изменение концентрации за счет диффузии.

Уравнения (16 и (16a) по структуре аналогичны дифференциальному уравнению конвективного теплообмена (уравнение Фурье-Кирхгофа).

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \text{ grad} T = a \nabla^2 T$$

Сопоставление уравнений конвективного массообмена и конвективного теплообмена показывает, что: коэффициент диффузии  $D$  – аналог коэффициента температуропроводности  $a$ ; концентрация  $C$  – аналог температуры  $T$ .

Отметим, что левую часть этого соотношения (16a) можно представить как субстанциональную производную, состоящую из локальной и конвективной компонент:

$$\frac{Dc_A}{Dt} = \frac{\partial c_A}{\partial t} + v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad (17)$$

Дифференциальное уравнение конвективной диффузии может быть представлено в различной форме (16a, 17) и описывает в общем виде

распределение концентраций в движущейся жидкости (с учетом принятых допущений).

В заключение следует заметить, что данная работа показывает возможность применения фундаментальных законов сохранения для вывода балансовых уравнений сохранения массы и энергии, в частности, дифференциального уравнения конвективной диффузии. Использование законов сохранения для вывода основных балансовых уравнений необходимо для создания единого подхода к теоретическому описанию процессов химической технологии. Понимание общности описания балансов всех процессов проходящих в химическом оборудовании является необходимой частью системного образования инженера химика-технолога [1]-[4].

### Список литературы

1. Саркисов П.Д., Дмитриев Е.А. Энерго- и ресурсосбережение в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии. – Материалы научно-практической конференции «Энергосбережение в химической технологии-2000», Казань, КГТУ им. А.Н.Туполева, 2000, С.10-14.
2. R.K. Sinnott “Coulson & Richardson’s Chemical Eng., Chemical Engineering Design” – Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, London, 2005, v.6, 4-th edn., 1055 p.
3. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Часть 1,2. М.: Химия, 1992.
4. Р. Берд, В. Стюарт, Е. Лайтфут. Явления переноса. – пер.англ. Н.Н. Кулова и В.С. Крылова под ред. Н.Н. Жаворонкова и В.А. Малюсова, -М., Химия, 1974, 688 с.

УДК 000.00

Давыдов Н.В., Ермишкина И.С., Марциохо А.И., Невмятуллина Х.А., Абрашов А.А., Парфёнова В.Д.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ДЛЯ АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ

Давыдов Никита Витальевич – магистрант 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; [nik\\_davydov\\_2017@mail.ru](mailto:nik_davydov_2017@mail.ru)

Ермишкина Ирина Сергеевна – студентка 3-го курса обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; [irina.ermishkina2002@mail.ru](mailto:irina.ermishkina2002@mail.ru)

Марциохо Анна Ивановна - студентка 3-го курса обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; [marcioho2001@yandex.ru](mailto:marcioho2001@yandex.ru)

Невмятуллина Хадия Абдрахмановна – доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; [studstandart@mail.ru](mailto:studstandart@mail.ru)

Абрашов Алексей Александрович - доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; [abr-aleksey@yandex.ru](mailto:abr-aleksey@yandex.ru)

Парфёнова Виктория Денисовна - студентка 4-го курса обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; [parfenova-vikvikiinbox.ru@yandex.ru](mailto:parfenova-vikvikiinbox.ru@yandex.ru)

*В статье рассмотрены свойства антиобледенительных супергидрофобных покрытий, нормирования которых является актуальной проблемой различных отраслей промышленности, так как на данный момент не существует общедоступных нормативных документов для контроля качества этих покрытий. Повсеместное использование железнодорожного транспорта в России делает проблему отсутствия ТУ на покрытие тормозных рычажных передач злободневной для данного сегмента промышленности.*

*Ключевые слова: антиобледенительные супергидрофобные покрытия, технические условия, намерзание, тормозные передачи, коррозия.*

## DEVELOPMENT OF TECHNICAL SPECIFICATIONS FOR ANTI-ICING SUPERHYDROPHOBIC COATINGS

Davydov N.V.<sup>1</sup>, Ermishkina I.S.<sup>1</sup>, Marciokho A.I.<sup>1</sup>, Nevmyatullina Kh.A.<sup>1</sup>, Abrashov A.A.<sup>1</sup>, Parfenova V.D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the properties of anti-icing superhydrophobic coatings, the regulation of which is an actual problem in various industries, since at the moment there are no publicly available regulatory documents for quality control of these coatings. The widespread use of railway transport in Russia makes the problem of the lack of technical specifications for covering brake linkages a topical issue for this industry segment.*

*Key words: anti-icing superhydrophobic coatings, specifications, freezing, brake gears, corrosion.*

Разработка антиобледенительных супергидрофобных покрытий является актуальной проблемой в различных областях. Наиболее часто они используются в строительстве (защита от коррозии при высокой влажности воздуха), в электроэнергетике для снижения затрат при транспортировке энергии и для повышения эффективности систем оборотного водоснабжения (СОВС) в условиях низких температур (для повышения энергоэффективности генерирующих производств). Данные покрытия также применяются для снижения образования и накопления льда на поверхностях конструктивных элементов и аппаратуры летательной техники.

Провода энергоснабжения при обледенении провисают и могут разорваться, обесточив огромное количество населения. Для предотвращения такого события по проводам подается ток повышенного напряжения, за счет чего провода нагреваются и лед тает. Это приводит к повышенному расходу электроэнергии.

При обледенении кораблей снижается их грузоподъемность, что ведет к издержкам в логистических цепях. Более того, при сильном обледенении корабли теряют остойчивость, что приводит к их опрокидыванию и затоплению.

Антиобледенительные супергидрофобные покрытия помогут избежать вышеописанных проблем. Для оценки качества этих покрытий необходимо разработать нормативно-технический документ – в соответствии с ГОСТ 2.114–2016. С вступлением в силу ФЗ № 162 в 2015 году повысился статус технических условий как документа по стандартизации.

Востребованность разработки технических условий для этого типа покрытий заключается в том, что на данный момент не существует общедоступных нормативных документов для контроля качества этих покрытий.

Покрытия имеют следующие показатели качества: прочность сцепления с основой; когезионная прочность; пористость; равномерная толщина; уровень остаточных напряжений;

однородность структуры и свойств. В случае с антиобледенительными супергидрофобными покрытиями в номенклатуру включаются следующие параметры: антиобледенительное свойство, угол смачивания коррозионная стойкость, защитная способность покрытия и устойчивость к истиранию – к наиболее важным из них относятся: угол смачивания, коррозионная стойкость, защитная способность покрытия, устойчивость к истиранию и антиобледенительное свойство. Разрабатываемые технические условия должны включать требуемые значения основных показателей качества, а также методики испытаний, либо ссылки на действующие стандарты, нормирующие методики испытаний (измерений) этих показателей.

Помимо нормирования показателей качества покрытий, ТУ должны содержать область применения и распространения, так как требования к качеству могут быть различными в зависимости от условий использования покрытий. Например, при нанесении покрытия на подвагонное пространство тягового подвижного состава, наибольшее внимание акцентируется на антиобледенительное свойство, а при нанесении его на бетонные конструкции – гидрофобность. В первом случае показатели адгезии льда к покрытию должны быть наиболее высокими, во втором – краевой угол смачивания должен быть как можно больше. Поэтому рационально разрабатывать покрытие и ТУ под конкретное применение покрытия и нормировать определенные и наиболее важные показатели и методику их оценки.

В нашем случае разрабатываемое ТУ распространяются на внешнее антиобледенительное супергидрофобное покрытие тормозных рычажных

передач тягового подвижного состава, предназначенных для передачи усилия от поршня тормозного цилиндра через шток или усилия привода ручного тормоза на тормозные колодки, которые при торможении прижимаются к поверхности катания колёс.

Актуальность разработки ТУ на покрытие тормозных рычажных передач заключается в широком использовании железнодорожного транспорта в России. Применение покрытия снижает трудозатраты на удаление налипшего снега и льда с механического оборудования и тормозной рычажной передачи локомотивов во время эксплуатации и постановки на плановые виды технического обслуживания и предотвращает образование наста снега и льда на механическом оборудовании и тормозной рычажной передачи подвижного состава.

Применение покрытия позволяет существенно снизить удельный износ угольных вставок и металлокерамических накладок полозов токоприемников локомотивов в период гололеда и образования инея. В настоящее время широко используется антиобледенительная жидкость при обработке скоростных электропоездов в шести странах Евросоюза, в России производится подобная обработка, на стационарных установках в депо, высокоскоростных электропоездов «Сапсан», однако общедоступного стандарта на покрытие и методы его нанесения не существует. [1]

В статье [1] были приведены замеры высоты угольных вставок как на обработанных токоприемниках, так и на необработанных. Данные о замерах приведены в таблице 1.

Таблица 1 – замеры высоты угольных вставок

| Дата  | Высота вставки на токоприемнике |               |              |               | Износ вставки токоприемника (обр./необр.), мм |
|-------|---------------------------------|---------------|--------------|---------------|---|
|       | При отправлении                 |               | При прибытии |               |   |
|       | С обработкой                    | Без обработки | С обработкой | Без обработки |   |
| 23.03 | 28                              | 23            | 27           | 20            | 1/3   |
| 20.03 | 28                              | 26            | 27           | 24            | 1/2   |
| 23.03 | 25                              | 30            | 24           | 27            | 1/3   |
| 26.03 | 27                              | 29            | 24           | 25            | 3/4   |
| 24.03 | 28                              | 26            | 26           | 22            | 2/4   |
| 28.03 | 28                              | 26            | 28           | 26            | 0/0   |
| 20.02 | 26                              | 26            | 24           | 24            | 2/2   |
| 22.02 | 29                              | 29            | 28           | 28            | 1/1   |

При анализе результатов замеров можно сделать вывод, что износ угольных вставок больше на необработанных полозах. Так, если на обработанных полозах средний износ угольных вставок составил 1,37 мм, то на необработанных полозах токоприемников средний износ составил 2,37 мм. Таким образом, качественное антиобледенительное супергидрофобное покрытие позволяет увеличить срок службы угольных вставок и

металлокерамических накладок полозов токоприемников. Обеспечить показатели качества покрытия можно с помощью разрабатываемой нормативной документации.

В настоящее время в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева разрабатывается покрытие с требуемыми характеристиками, а также техническая

документация к нему: ТУ, программа и методика испытаний антиобледенительного свойства.

Для разработки ТУ на покрытие тормозных рычажных передач требуются конкретные показатели качества, а также требуемые их значения. Один из главных показателей качества – антиобледенительное свойство.

Суть показателя заключается в измеренном значении адгезии льда к покрытию. Чем меньше численное значение адгезии льда, тем лучше покрытие будет защищать агрегат от обледенения – процесса образования льда на какой-либо поверхности. В случае с тормозной рычажной передачей тягового подвижного состава условия обледенения образуются при взаимодействии холодного фронта набегающего потока воздушных масс, содержащего снежные включения, с периодически возникающим местным теплофронтным образованием, источником которого является значительная тепловая энергия, выделяющаяся в процессе трения тормозных колодок о поверхность катания обода колеса или тормозного диска. Из-за нагрева сопряженных элементов тележки ледяные образования на поверхности металлоконструкций оплавляются и, остывая, формируют новые слои прочного прозрачного льда. Конвективный перенос тепла воздушными массами преобразует снежные включения набегающего холодного потока в мелкодисперсную взвесь мелких капель (ледяной дождь), которая налипает и вмерзает в замерзающую водяную пленку на поверхности металлоконструкции. [2].

Для предотвращения намерзания льда на поверхность тормозной передачи важно другое свойство покрытия – гидрофобность. Значение этого показателя определяется значением краевого угла смачивания  $\theta$ . Для гладкой гидрофобной поверхности  $90^\circ \leq \theta \leq 120^\circ$ , для достижения супергидрофобного состояния, угол должен составлять более  $150^\circ$ . Кроме того, важным параметром покрытия является определение угла скатывания капли с поверхности. При высоком угле скатывания капля будет закреплена на поверхности, тем самым будет затруднена самоочистка поверхности, приводящая к снижению коррозионной стойкости покрытия.

Разрабатываемые технические условия будут нормировать вышеуказанные свойства покрытия, обеспечив тем самым качество покрытия. В некоторых случаях требования к покрытию в ТУ

сможет распространяться и на другие детали и агрегаты подвагонного пространства, что делает документ универсальным.

В разрабатываемом нормативно-техническом документе крайне важно указать требования безопасности и требования к охране окружающей среды, так как раствор для нанесения покрытия относится к классу опасности 3 по ГОСТ 12.1.007–76. Покрытие токсичным не является, а также полностью безопасно для окружающей среды.

Разработка нормативной документации является важным шагом на пути внедрения разрабатываемых покрытий в реальный сектор экономики.

#### Список литературы:

1. ГОСТ 2.114-2016 “Межгосударственный стандарт. Единая система конструкторской документации. Технические условия”
2. Степаненко Сергей Геннадьевич, Колесников Алексей Валентинович Использование антиобледенительной жидкости при эксплуатации тягового подвижного состава // БРНИ. 2015. №3-4 (16-17). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-antiobledenitelnoy-zhidkosti-pri-ekspluatatsii-tyagovogo-podvizhnogo-sostava> (дата обращения: 25.05.2022).
3. Полякова Е. Я., Поляков Б. О., Дубинский С. И. К вопросу об обледенении железнодорожного подвижного состава в условиях эксплуатации северного широтного хода // Известия Петербургского университета путей сообщения. 2021. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/k-voprosu-ob-obledenanii-zheleznodorozhnogo-podvizhnogo-sostava-v-usloviyah-ekspluatatsii-severnogo-shirotnogo-hoda> (дата обращения: 25.05.2022).
4. Кожухова М., Соболев К., Строкова В. // Супергидрофобное антиобледенительное покрытие для бетона // LAP LAMBERT Academic Publishing. 2014. – с. 9-97.
5. Наумов А.В., // Разработка методов совершенствования систем оборотного водоснабжения с башенными градирнями электростанций для увеличения выработки электроэнергии. Москва – 2015 – с. 13-28.
6. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С.619.

УДК 65.015.13

Сухоедова В.В., Путинцева А.В.

## РАЗРАБОТКА ОРГАНИЗАЦИОННОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Сухоедова Вероника Владимировна – бакалавр 3-го года обучения кафедры техносферной и пожарной безопасности; [kot.veronik2018@yandex.ru](mailto:kot.veronik2018@yandex.ru);

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», Россия, Воронеж, 394071, ул. 20-я Октября, д.84.

Путинцева Анастасия Владимировна – научный сотрудник отдела молекулярной биологии; ФГБУ «ВГНКИ», Россия, Москва, Звенигородское ш., д.5.

*В настоящей работе рассмотрены экологические проблемы антропогенного характера, а также важность постоянного мониторинга состояния окружающей среды путем создания большого количества лабораторий для экологических экспертиз. Предложена организационная модель для эффективного управления таких лабораторий.*

*Ключевые слова:* экология, экологическая экспертиза, организационное моделирование.

## DEVELOPMENT OF AN ORGANIZATIONAL MODEL FOR RESEARCH IN ENVIRONMENTAL LABORATORIES

Sukhoedova V.V.<sup>1</sup>, Putintseva A.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Voronezh State Technical University», Voronezh, Russia.

<sup>2</sup> The All-Russian State Center for Quality and Standardization of Veterinary Drugs and Feed, Moscow, Russia.

*In the present work considered environmental problems of an anthropogenic nature, as well as the importance of continuous monitoring of the state of the environment through the creation of a large number of laboratories for environmental expertise. An organizational model for the effective management of laboratories is proposed.*

*Keywords:* ecology, ecological expertise, organizational modeling.

В современном обществе вопросы экологии решаются достаточно медленно, либо не решаются вовсе. Состояние экологии в настоящее время катастрофическое. Нас окружает огромное количество различных промышленных предприятий, на которых трудятся люди, вокруг которых расстроены жилые массивы, растут различные виды растений, живут разнообразные виды животных. Все мы - люди ответственны за окружающий нас мир. Для этого необходим постоянный мониторинг экологической обстановки, особенно, в мегаполисах и местах, где существуют градообразующие предприятия. Для такого рода деятельности необходимо большое количество экологических лабораторий, которые не только будут заниматься мониторингом, но и давать рекомендации по управлению ресурсосбережением. Ресурсосбережение природных ресурсов – это нормативно урегулированная система мероприятий, которая направлена на обеспечение устойчивого социально-экономического и экологически безопасного общественного развития посредством обеспечения функционирования производства на условиях рационального и безопасного природопользования, вторичного использования ресурсов для снижения негативного воздействия антропогенного характера на природную среду [1].

Что такое экологическая экспертиза и какие цели она преследует? Экологическая экспертиза – это установление соответствия документов и (или) документации, обосновывающих намечаемую в связи с реализацией объекта экологической

экспертизы хозяйственную и иную деятельность, экологическим требованиям, установленным техническими регламентами и законодательством в области охраны окружающей среды, в целях предотвращения негативного воздействия такой деятельности на окружающую среду [2]. Создание лабораторий для экологических экспертиз подкрепляется несколько задачами – это: охрана окружающей среды и привлечение внимание общественности к проблемам экологии; предоставление возможности всем желающим внести свой вклад в защиту окружающей среды; реализация школьных программ по экологии, а также создание экологического бизнеса и получение прибыли. Лаборатории данной сферы могли бы содержать, к примеру, такой перечень услуг экологической экспертизы:

1. Определение уровня радиации.
2. Измерение электромагнитных полей.
3. Контроль вибраций и шума.
4. Анализ химического состава воды и почвы.
5. Анализ бактериологического состава воздуха и воды.

Для организации лабораторий экологических экспертиз важно учитывать множество ключевых моментов, основными из которых являются:

- Организация должна получить лицензию и сертификат, разрешающие реализовать такого рода деятельность.
- Иметь необходимое оборудование для проведения исследований.
- Иметь профессиональный персонал.

- Иметь помещение, соответствующее нормам лаборатории.

Прежде чем приступить к разработке организационной модели рассматриваемого процесса, был предложен алгоритм движения заявки на экологическую экспертизу (рис.1). Такой подход позволяет понять тонкости работы лаборатории и выявить взаимосвязь мобильной и стационарной лабораторий.

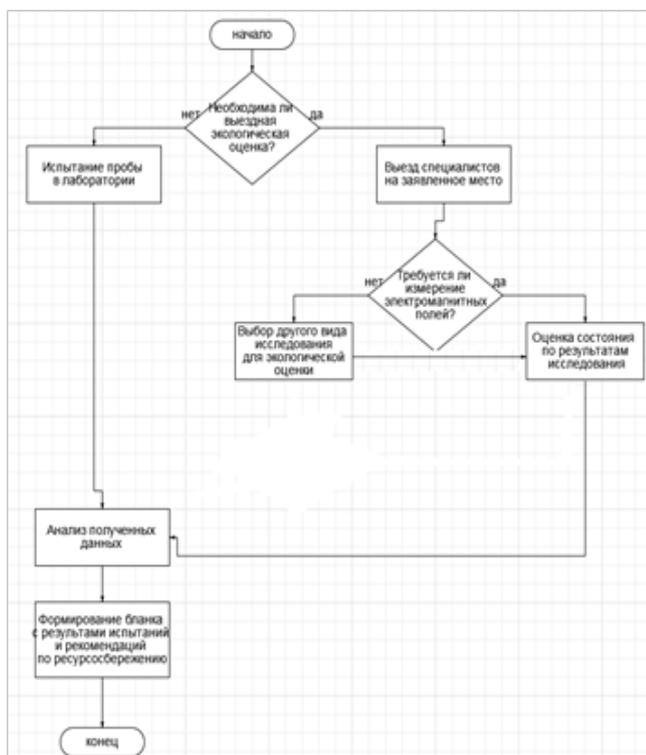


Рисунок 1. Алгоритм движения заявки на экологическую экспертизу

В данном случае построен блок-схемный алгоритм, который показан в виде графического изображения. Каждый этап процесса обработки данных представляется в виде геометрических фигур-блоков, имеющих определенную конфигурацию в зависимости от характера выполняемых операций. Заявка начинает свою работу с первоначального условия «Нужна ли выездная оценка экологической обстановки заданного объекта?». Такое условие появляется не случайно, ведь вариантов экологического исследования достаточное количество. Это может быть, как визуальная оценка окружающей среды, замер различных параметров (к примеру, электромагнитных полей в определённых местах), так и непосредственный отбор проб воздуха, воды или почвы. Таким образом, благодаря алгоритму, наглядно оцениваем действия с заявкой в зависимости от поставленных задач. В любом случае – будь то испытание внутри стационарной лаборатории или выездная оценка специалистов,

анализ полученных данных и формирование конечного ответа происходит в стенах лаборатории. Здесь экологи составляют протоколы испытаний и делают выводы о сложившейся экологической обстановке на заданной локации. В результате чего формируют рекомендации для ресурсосбережения. Данные протоколы и рекомендации могут быть применены для реализации на предприятиях или быть адресованы в местный орган управления для решения экологической проблемы. Кроме того, если заявка была получена от «пострадавших» людей вследствие, например, неблагоприятных воздействий на здоровье от отходов промышленного предприятия, то такие протоколы испытаний могут быть использованы в судебных разбирательствах.

Сформировав представление о движении заявки на экспертизу в экологической лаборатории, была разработана организационная модель, которая демонстрирует внутренние процессы такой организации. Такая модель необходима для эффективного управления процессами лаборатории. Моделирование помогает исследовать объекты познания на их моделях; построить и изучить модели реально существующих предметов, процессов или явлений с целью получения объяснений этих явлений, а также предсказать явления, интересующих исследователя [3].

Разработанная модель организации экологических исследований в лаборатории (рис.2) помогает управлять процессами с учетом планирования различных ресурсов на каждом этапе работы. Организационная модель построена посредством IDEF0-диаграммы, которая предназначена для описания бизнес-процессов в организациях, а также позволяет наглядно определить какие объекты выступают в роли сырья для процесса, какие производят работы, что является управляющим фактором в процессе и какие ресурсы необходимы для его осуществления.

Предложенная IDEF0-диаграмма предназначена для описания бизнес-процесса «организация лаборатории для экологических экспертиз» и позволяющая:

1. определить какие объекты выступают в роли сырья для процесса (заявка на исследование);
2. какие работы производят внутри процесса (обработка заявки, испытание, формирование ответа и рекомендаций по ресурсосбережению);
3. определить управляющие факторы (требования к исследованию; базы данных методик и СОПов, реагентов и расходных материалов, бухгалтерского учета);
4. какие ресурсы необходимы для осуществления данного процесса (деньги, люди, оборудование, помещения, информационное обеспечение (программное обеспечение для оборудования, Интернет-ресурсы, внутренние системы передачи данных и т.п.).

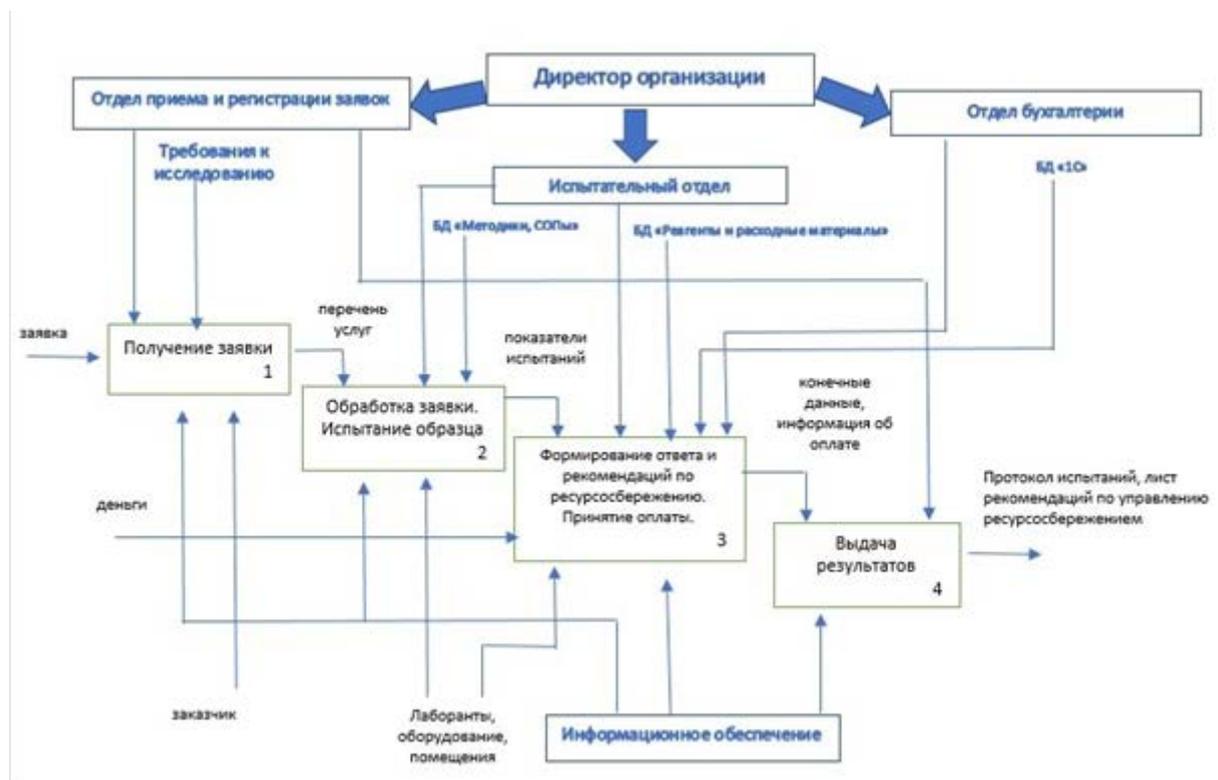


Рисунок 2. Организационная модель работы лаборатории экологической экспертизы

Использование такого подхода при организации экологических лабораторий имеет ряд преимуществ. В первую очередь, это связано с тем, что IDEF0-диаграмма имеет широкую известность среди аналитиков, консультантов и программистов, а также она обладает простотой изучения и применения при описании бизнес-процесса. Кроме того, стоит отметить лаконичность и высокую информативность данного вида IDEF-диаграммы. Нотация IDEF0 позволяет системно изобразить функции, обозначить их взаимосвязь между собой и внешней средой, обозначить материальные и интеллектуальные потоки, которые влияют на движение бизнес-процесса. Предложенная в работе модель доказывает преимущества использования диаграммы не только при проекции лаборатории для экологической экспертизы, но и для оптимизации процессов в действующих лабораториях, осуществляющих аналогичную деятельность.

Использование предложенной модели упрощает процесс управления организацией и демонстрирует полную картину действий, которая позволяет предотвратить всевозможного рода ошибки на различных этапах работы. Погрешности

на любой стадии несут риски, приводящие к нарушению, как деятельности экологической лаборатории в целом, так и отдельных этапов работы, например, ошибка на стадии выбора методики исследования может привести к задержке выдачи рекомендаций по ресурсосбережению в указанный срок. Таким образом, модель помогает в своевременном принятии решений по предотвращению различных отклонений, влекущих нарушение регламентированного процесса лаборатории.

#### Список литературы

1. Хоконова М. Б. Принципы рационального природопользования и ресурсосбережения // Вектор развития современной науки. – 2016. – С. 1206-1209.
2. Федеральный закон от 23.11.1995 N 174-ФЗ (ред. от 01.05.2022) "Об экологической экспертизе".
3. Богомолов Б.Б. Структурное моделирование химико-технологических процессов: учеб. Пособие / Б.Б. Богомолов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.

УДК 631.82:631.95

Владимиров В.А., Комарова С.Г.

## ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ НОРМАТИВНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА И РЕГИСТРАЦИИ «ЗЕЛЕННЫХ» УДОБРЕНИЙ

Владимиров Владимир Александрович – магистрант 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; bobann@yandex.ru.

Комарова Светлана Григорьевна – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Одним из основных этапов вывода продукта на рынок является разработка и регистрация нормативной документации. В работе рассмотрены особенности этой процедуры для минеральных удобрений с улучшенными экологическими характеристиками. Основное внимание уделяется особенностям, связанным с обнаружением токсичных элементов и нахождением применения побочным продуктам.*

*Ключевые слова: минеральные удобрения, регистрация нормативной документации, «зеленые» удобрения*

## FEATURES OF THE DEVELOPMENT OF REGULATORY DOCUMENTATION FOR THE PRODUCTION AND REGISTRATION OF «GREEN» FERTILIZERS

Vladimirov V.A., Komarova S.G.

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

*One of the main stages of bringing a product to the market is the development and registration of regulatory documentation. The article deals with the features of this procedure for mineral fertilizers with improved environmental characteristics. The main attention is devoted to the circumstances connected with the detection of toxic elements and finding applications for by-products.*

*Key words: mineral fertilizers, registration of regulatory documentation, «green» fertilizers*

### Введение

В 21 веке проблемы экологии, экологичности и охраны окружающей среды во всех странах стоят на повестке дня. Мировое сообщество начало ответственно подходить к этим темам, что привело к внедрению данной политики почти во все области деятельности человека. Безусловно, сферу химической промышленности это не обошло стороной. Постепенно начали ужесточаться требования к производимой продукции: содержание вредных веществ, выбросы в атмосферу, новые экологичные способы утилизации.

Товары, производимые химической промышленностью, подлежат обязательному подтверждению соответствия, что регламентируется ФЗ № 184 «О техническом регулировании». Это процедура должна производиться по техническим регламентам, соблюдение требований которых обеспечивает безопасность продукции. На данный момент продолжается разработка такого документа на химическую продукцию - ТР ЕАЭС 041/2017 «О безопасности химической продукции». Прделана огромная работа и отдельные элементы системы уже используются, однако сам регламент ещё не действует. Условия вступления в силу технического регламента не были выполнены в срок и эту дату приходилось переносить. Крайнее совещание Высокого уровня в Европейской экономической комиссии обозначило новую срок утверждения документов второго уровня – до 1 июля 2022 года и в случае выполнения этого условия ТР ЕАЭС 041/2017

может окончательно вступить в силу 30 декабря 2023 года. [1-2]

На стыке химической промышленности и сельскохозяйственной деятельности находится производство удобрений. Органические удобрения изначально можно назвать более экологичными и безопасными по определённым показателям, однако производители современных минеральных удобрений стремятся к повышению качества своей продукции. Для этих целей организациями разрабатываются новые технические условия или документы более широкого применения, такие как стандарты.

Основной проблемой использования минеральных удобрений можно назвать содержание в их составе вредных примесей токсичных элементов, таких как: кадмий, свинец, ртуть и т. д. Эти примеси вносятся в почву, могут накапливаться в ней, вызывая негативные последствия, или вымываться с осадками в водоёмы [3].

Весь мир озабочен уже не только безопасностью продуктов питания, но и влиянием, которое оказывает их производство на окружающую среду. ООН объявила 2021–2030 годы десятилетием восстановления экосистем. Ставится глобальная задача — раскрыть, укрепить и поддерживать потенциал почв не только для производства продуктов питания, но и для сохранения водных ресурсов, биоразнообразия и биосферы в целом. И это напрямую касается минеральных удобрений, влияющих на здоровье и плодородие почв. Во всём

мире прослеживается тенденция к ужесточению нормативов содержания токсичных элементов в минеральных удобрениях, прежде всего кадмия. [4-5].

Для Российской Федерации отрасль зелёной промышленности и производства находится ещё в ранней стадии развития. Большая часть документации является переводом с иностранных стандартов и прочих документов. В связи с чем отрасль сталкивается с рядом трудностей при переходе на более экологически чистое производство. Нормативная зона в этой области только формируется, выпускаются новые документы такие как ГОСТ Р 58658–2019 «Продукция и продовольствие с улучшенными характеристиками. Удобрения минеральные. Общие технические условия», который лишь недавно вступил в силу. Его использование на предприятиях значительно уменьшит влияние производственных площадок на окружающую среду. Одним из последних документов в этой сфере является закон № 159 «О сельскохозяйственной продукции, сырье и продовольствии с улучшенными характеристиками». Закон вступил в силу с 1 марта 2022 года. Он должен способствовать повышению доступности для населения продукции сельского хозяйства, обладающей улучшенными характеристиками, а также информации о ней.

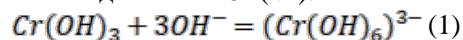
Формируются различные коалиции по продвижению «зелёных» технологий в массовую промышленность. Примером служит ассоциация «Зеленый стандарт», в которую войдут производители сельскохозяйственной и пищевой продукции, промышленной продукции и продовольствия, ритейла, науки, вузы.

#### Основная часть

Главной тенденцией при повышении экологичности минеральных удобрений является сокращение содержания вредных примесей, которые относятся к 1 и 2 классу опасности – кадмий, ртуть, мышьяк, фтор и т. д. Содержание таких элементов в почвах для 1 класса опасности – менее 0,2 мг/кг и от 0,2 до 0,5 мг/кг для 2 класса опасности. При этом одной из главных трудностей при реализации снижения таких примесей в самом продукте является несовершенство нормативной документации. Компании сталкиваются с нецелесообразными применениями старых методик для новых продуктов [6].

Хром – один из биогенных элементов, который постоянно находится в тканях растений и животных. В растениях он принимает активное участие в синтезе белков, повышает содержание хлорофилла в листьях и продуктивность фотосинтеза. Однако, при избытке хрома в почвах ухудшается рост и развитие растений, наблюдается увядание надземной части и повреждение корневой системы. Техногенный хром попадает в почву со стоками из рудных отвалов, отвалов феррохромового шлака, сточными водами металлургических предприятий и др. [7].

Степень окисления хрома определяет его подвижность в почве и доступность растениям, а, следовательно, и его токсичность. В почвах хром присутствует в различных степенях окисления с преобладанием соединений Cr (III), обладающих слабой растворимостью в кислой среде. В сильнощелочной среде возможен переход к растворимым соединениям Cr (VI):



Таким образом, соединения Cr (III) в почве как правило, стабильны (степень окисления +3 является наиболее устойчивой для хрома), иммобилизируются в почве и, вследствие этого, обладают малой токсичностью [7].

Соединения хрома (VI) – хроматы  $\text{CrO}_4^{2-}$  дихроматы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – относятся к сильным окислителям. Хроматы и дихроматы очень подвижны в почве, практически не поглощаются почвенными коллоидами, и обладают сильной токсичностью. В связи с этим для Cr (III) установлен ПДК в почве 100 мг/кг, тогда как для Cr (VI) ПДК в почве 0,05 мг/кг [7].

Европейский парламент и Европейский Совет приняли решение о повсеместном ограничении оборота фосфорных удобрений с высоким содержанием тяжелых металлов на территории ЕС и введении добровольной «зелёной» маркировки для удобрений с улучшенными экологическими характеристиками. ПДК содержания хрома в минеральных удобрениях установлена именно для Cr (VI) и составляет 2 мг/кг. С учетом этого, для производителей минеральных удобрений контроль содержания водорастворимого шестивалентного хрома в продукции представляется актуальной задачей [7].

Так, используемая для разработки серии ГОСТ Р 58658–63 (в особенности ГОСТ Р 58663–2019 «Продукция сельскохозяйственная, сырье и продовольствие с улучшенными экологическими характеристиками. Удобрения минеральные. Методы определения свинца, кадмия, мышьяка, никеля, ртути, хрома (VI), меди, цинка и биурета») методика по определению содержания Cr (VI) в удобрениях имеет свои недостатки в применении. В связи с особенностями сырья для производства фосфорных удобрений (повышенной количество восстановителей) использование указанной в ГОСТ методики нецелесообразно т. к. содержание Cr (VI) находится ниже порога обнаружения при использовании данного метода в связи с восстановлением хрома до Cr (III). Если бы испытания на обнаружения присутствия хрома проводились по определению общего содержания хрома – это значительно упростило бы процедуру проведения испытания и, как следствие, разработку и регистрацию документации и самого продукта.

Ещё одним примером является вопрос обнаружения примесей фтора. В ГОСТ 24596.7–2015 «Фосфаты кормовые. Метод определения фтора» описывается метод, имеющий недостаточную чувствительность для полноценного использования

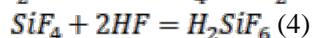
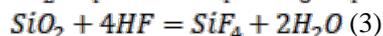
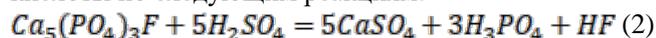
ряда нормативных документов на «зелёную» продукцию. Диапазон измерений при его использовании составляет от 0,01% до 0,30%. В свою очередь производители минеральных удобрений могут сталкиваться со значениями в разы ниже указанных, при анализе проб собственного продукта, что снижает их конкурентные преимущества перед производителями более «грязной» продукции.

При переработке фосфатного сырья оно ещё имеет достаточно высокое значение по содержанию фтора (Таблица 1) [8].

Таблица 1. Содержание фтора в фосфатном сырье различных предприятий РФ

| Предприятие                                 | Содержание фтора, % |
|---|---------------------|
| АО «Апатит»                                 | 3%                  |
| АО «Апатит», Балаковский филиал             |                     |
| АО «Апатит», Волховский филиал              |                     |
| ООО «Еврохим – Белочерненские минудобрения» | 1%                  |
| АО «Воскресенские минеральные удобрения»    | 3%                  |

При переработке основная часть фтора извлекается в виде кремнефтористоводородной кислоты по следующему реакциям:



Оставшийся фтор распределяется между самой производственной фосфорной кислотой, нейтрализованными стоками систем абсорбции, отходящими в атмосферу газами (содержание фтора не более  $5 \text{ г/м}^3$ ) и побочным продуктом – фосфогипсом (рис. 1).

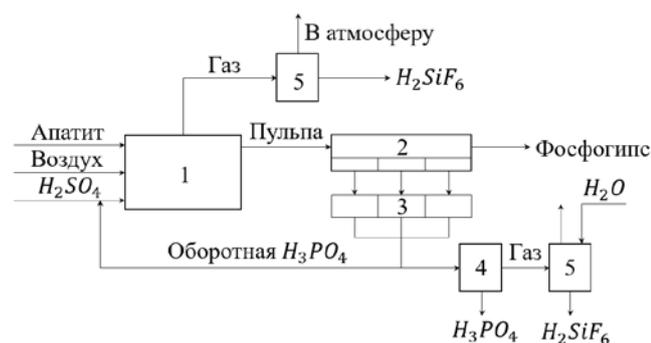


Рис. 1 Схема производства экстракционной фосфорной кислоты: 1 – реактор разложения апатита (экстрактор); 2 – вакуум-фильтр; 3 – сборник фильтратов; 4 – установка концентрирования фосфорной кислоты; 5 – система очистки газов

После всех описанных процессов на промежуточном этапе производства минеральных удобрений, которым является экстракционная фосфорная кислота, уловить крайне низкое значение содержания фтора является сложной задачей.

Попасть в нижнюю границу чувствительности метода обнаружения фтора, описанного в ГОСТ 24596.7–2015, в ряде случаев уже не представляется возможным.

Обнаружить такое содержание этого элемента возможно методом спектрометрии, но это не находит своего применения на производстве, а также при разработке и регистрации нормативной документации на продукцию т. к. такой способ имеет высокую стоимость и отсутствуют согласованные методики [8].

Ещё одной из нерешённых проблем производства минеральных удобрений является отсутствие источника потребления таких значительных количеств фосфогипса, который является побочным продуктом получения продукции, которые производятся и были произведены этими предприятиями за прошедшие года. Компаниями предпринимаются попытки нахождения рынков сбыта, которые преобразовывались в нормативную документацию, описывающую способы применения фосфогипса в различных направлениях. Одним из таких документов можно считать ГОСТ Р 58820–2020 «Фосфогипс для сельского хозяйства. Технические условия». В нем предлагается использовать данный вид отходов для мелиорации почв – комплекс организационно-хозяйственных и технических мероприятий по улучшению гидрологических, почвенных и агроклиматических условий с целью повышения эффективности использования земельных и водных ресурсов для получения высоких и устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур [9].

Также существует проект ГОСТ Р «Фосфогипс для дорожного строительства и производства строительных материалов. Технические условия», однако его разработки была приостановлена из-за ряда причин, одной из которой стало внесения множества дополнительных требований к описываемому продукту, что затормаживало утверждение и вступление в силу этого ГОСТа.

Одним из вариантов решения проблемы с утилизацией этого побочного продукта является его применения для дорожного строительства. Фосфогипс при использовании в качестве основания дорог отличается рядом положительными особенностями, по сравнению с обычными материалами. Основными плюсами его использования является повышение износостойкости и морозостойкости покрытия, устойчивость к накоплению влаги и вспучиванию.

Фосфогипс уже успешно был применён в ряде областей, наиболее масштабным является проект использования его в качестве дорожного материала в Саратовской области, где по этой технологии было построено более 180 тысяч  $\text{м}^2$  дорог. Однако отсутствие регламентирующего нормативного документа в РФ, который способствовал бы систематическому использованию этого побочного продукта в дорожно-строительных работах,

приостанавливает утилизацию огромных запасов фосфогипса, которых в России насчитывается более 450 млн тонн, а во всем мире более 8 млрд тонн [10].

Со временем ситуация лишь ухудшается, продукт теряет качества при складировании в отвалы. Нереализованный фосфогипс со временем образуют «белые горы», которые занимают значительные площади и приносят убытки производителям минеральных удобрений.

Существует ряд других путей использования фосфогипса, таких как выделение из него редкоземельных металлов, восстановление шахт т. д., однако они все пока не позволяют утилизировать фосфогипс в тех объемах, которые производятся предприятиями.

#### **Заключение**

Область разработки и регистрации «зеленой продукции», а в частности удобрений с улучшенными экологическими свойствами, является перспективным направлением развития отрасли. Составление грамотной нормативной документации для определения качественного и количественного состава продукта упрощает переход к производству продукции и продаже её не только на внутреннем, но и на более требовательном внешнем рынке. Из этого следует, что исследование новых способов утилизации и применения отходов химической промышленности открывает новые возможности для развития и повышения рентабельности предприятий-изготовителей.

Главным принципом при развитии экологического направления производства должен быть баланс между повышением требований к продукции и возможность эти требования соблюдать. Необходимо стремиться к оптимизации взаимодействия между производителями, потребителями и государственными органами для более эффективного решения существующих проблем.

*Авторы выражают благодарность за помощь в подборе и анализе информации для написания работы доценту, к.т.н., Соколову Валерию Васильевичу.*

#### **Список литературы**

1. Федеральный закон "О техническом регулировании" N 184-ФЗ [Текст]: фед. закон:

[принят Гос. Думой 15 декабря 2002 г.: одобр. Советом Федерации 18 декабря 2002 г.] — (Актуальный закон).

2. Технический регламент Евразийского экономического союза "О безопасности химической продукции" (ТР ЕАЭС 041/2017) [эл. ресурс] сайт. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/456065181> (Дата обращения - 13.05.2022).

3. М.Е. Позин. Технология минеральных удобрений, 1970. – С.153-212.

4. О десятилетии ООН [Электронный ресурс]: сайт. — URL: <https://www.decadeonrestoration.org/ru> (Дата обращения - 18.05.2022).

5. Побилат А.Е. Микроэлементы в сельскохозяйственных растениях (обзор). / А.Е. Побилат, Е.И. Волошин // Микроэлементы в медицине. – 2021. – №22(3). – С. 3-14.

6. ГОСТ 17.4.1.02-83 «Охрана природы (ССОП). Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения» [эл. ресурс] сайт. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200012797> (Дата обращения - 19.05.2022).

7. Пестрякова Е.А., Терещенко Е.В., Кочетова И.М., Лапушкин В.М. «Особенности фотометрического метода определения Cr(VI) в минеральных удобрениях» // «Основные направления и современные подходы в агрохимической науке» Материалы 55-й Всероссийской с международным участием конференции молодых ученых, специалистов-агрохимиков и экологов, приуроченной к 90-летию Всероссийского научно-исследовательского института агрохимии имени Д.Н. Прянишникова (ВНИИА): / Под редакцией академика РАН Сычева В.Г. – М.: ВНИИА, 2022. – с. 71-76.

8. ИТС 2–2019 Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. – С. 124-159.

9. ГОСТ Р 58820–2020 «Фосфогипс для сельского хозяйства. Технические условия» [эл. ресурс] сайт. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200171641> (Дата обращения - 19.05.2022).

10. Савойская Е.В. Перспективы развития и экономическая эффективность использования материально-сырьевых ресурсов // Вестник РАЕН. – 2017. № 2. – С.112-127.

УДК 621.7.029:621.794.62

Золототрубова А.А., Мазурова Д.В., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

## РАСТВОР НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО АМОРФНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

**Золототрубова Анна Александровна** – магистр кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, zltrbv@gmail.com

**Мазурова Диана Викторовна** – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

**Григорян Неля Сетраковна** – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

**Ваграмян Тигран Ашотович** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9.

*Разработан раствор низкотемпературного аморфного фосфатирования, позволяющий при комнатной температуре получать покрытия, отвечающие требованиям ГОСТ 9.402 – 2004. Данный состав позволяет при температуре 20-25 °С за 5 минут формировать аморфные фосфатные пленки на стальной подложке массой до 0,2 г/м<sup>2</sup>.*

*Ключевые слова: низкотемпературное фосфатирование, конверсионные покрытия, обработка поверхности, защита от коррозии*

### LOW-TEMPERATURE AMORPHOUS PHOSPHATING

Zolototrubova A.A., Mazurova D.V., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

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

*A solution of low-temperature amorphous phosphating has been developed, which makes it possible to obtain coatings at room temperature that meet the requirements of GOST 9.402-2004. This composition makes it possible to obtain amorphous phosphate films on a steel substrate weighing up to 0.2 g / m<sup>2</sup> at a temperature of 20-25 °C with a processing time of 5 minutes.*

*Keywords: low-temperature phosphating, conversion coatings, phosphate coatings, surface treatment, corrosion protection*

### Введение

Фосфатирование – процесс, широко распространенный в практике окрашивания металлической изделий. Фосфатные пленки в значительной степени улучшают важнейшие характеристики лакокрасочного покрытия – защитную способность и адгезию. Сам по себе процесс фосфатирования является достаточно экономичным и безопасным, по сравнению, например, с процессом анодирования алюминия, также зачастую применяемым при подготовке к покраске. Совокупность вышеуказанных технологических качеств делает процесс фосфатирования неотъемлемой частью современного окрасочного производства [1-3].

Один из самых популярных в настоящее время лакокрасочных материалов – порошковые ЛКМ – также не обходятся без предварительного процесса обезжиривания и фосфатирования металлической поверхности. За счет малой толщины аморфные фосфатные покрытия обладают большей пористостью и меньшим электрическим сопротивлением. Кроме того, процесс аморфного фосфатирования имеет еще ряд преимуществ перед классическим кристаллическим фосфатированием: меньшее шламообразование, использование более дешевых реагентов, отсутствие катионов тяжелых металлов в растворе, возможность совмещения процессов фосфатирования и обезжиривания [4-6].

Аморфное фосфатирование – процесс, суть которого состоит в образовании на поверхности металлической основы тонкого (не более 1 г/м<sup>2</sup>) слоя фосфатов на основе металла основы. Аморфные пленки характеризуются более низкими значениями защитной способности (ЗСА) по сравнению с кристаллическими, однако применение составов для аморфного фосфатирования оправдано в мягких условиях эксплуатации конечных изделий [7-8].

### Экспериментальная часть

Приоритетными направлениями в развитии процессов фосфатирования являются экономический и экологические аспекты, а составы для аморфного фосфатирования не требуют введения в них дополнительных пленкообразующих катионов, что не только значительно удешевляет композицию, но и облегчает процесс очистки стоков предприятия с учетом строгих требований по сбросу ионов тяжелых металлов [5-7]. С точки зрения организации самого производства, получение аморфных покрытий на металле оказывается более выгодным по сравнению с кристаллическими. Кроме того, фосфатирующие растворы на производстве изготавливают, разбавляя жидкие концентраты, а разработка сухого концентрата позволит снизить стоимость композиции аморфного фосфатирования.

Целью исследования стала разработка сухой композиции для приготовления низкотемпературного раствора фосфатирования,

позволяющего формировать аморфные слои с хорошей защитной способностью и адгезией к порошковому ЛКП.

Для разработки процесса низкотемпературного аморфного фосфатирования использовались растворы, содержащие фосфат-ионы и гидроксиламин. Помимо гидроксиламина, в качестве ускорителей использовались ионы молибдата в виде молибдата натрия, нитрит-ионы в виде нитрита натрия и мета-нитробензолсульфокислота (лудигол) [9-12]. В качестве добавок, корректирующих рабочие характеристики раствора, в том числе продолжительность работы, шламообразование и время корректировки, использовались оксиэтилидендифосфоновая кислота, галловая кислота, таннин, лимонная кислота. Источник фосфат-ионов, ускоритель и корректирующую добавку смешивали в сухом виде и растворяли в дистиллированной воде при перемешивании до тех пор, пока все компоненты раствора полностью не растворятся.

В качестве образцов использовали пластины холоднокатаной стали марки 08пс. Перед стадией фосфатирования производились следующие предварительные операции: обезжиривание поверхности моющей композицией КМ-19, предназначенной для обезжиривания черных металлов перед нанесением различных покрытий, в том числе перед фосфатированием, в течение 10 минут при 60-65 °С, промывка в теплой проточной воде. Подготовленные обезжиренные образцы погружали в рабочий раствор при заданной температуре на 3-7 мин при постоянном перемешивании. После нанесения фосфатных покрытий поверхность образцов подвергалась промывке холодной проточной водой с последующей конвективной сушкой в сушильном шкафу при температуре 55 – 65 °С.

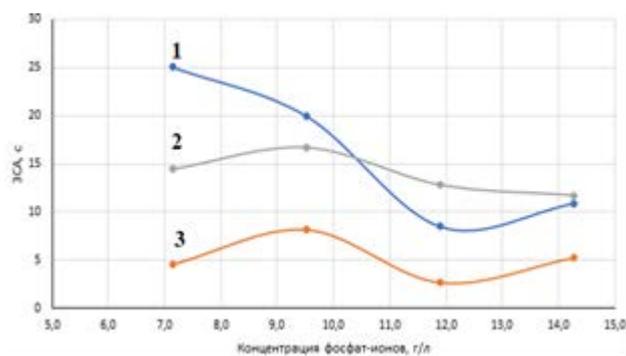


Рис. 1. Зависимость ЗСА фосфатных покрытий от концентрации ионов  $PO_4^{3-}$  в присутствии различных ускорителей: 1- гидроксиламин; 2- молибдат натрия; 3- лудигол

Изучено влияние концентрации фосфат-ионов в рабочем растворе при  $T=40-45$  °С на характеристики покрытия. Ускоренная оценка защитной способности фосфатных покрытий (ЗСА) определялась с помощью раствора Акимова ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  82 г/л;  $NaCl$  33 г/л; 0,1н  $HCl$  13 мл/л) путем нанесения его

капли на исследуемую поверхность фосфатированного образца, при этом критерием оценки качества являлось время изменения окраски участка поверхности под каплей от голубого до красно-коричневого цвета.

Наибольшие защитные характеристики данная фосфатирующая композиция проявляет при применении в качестве ускорителя гидроксиламина сернокислого; при этом следует отметить, что ЗСА изменяется: для лудиголсодержащих и молибдатсодержащих составов максимальное значение ЗСА наблюдается при содержании ионов  $PO_4^{3-}$  около 9,5 г/л, в то время как для гидроксиламинсодержащего состава максимум находится на более низких концентрациях – около 7 г/л фосфат-ионов.

Рассмотрено влияние температуры на защитную способность фосфатных покрытий, сформированных при оптимальных для данного ускорителя концентрациях фосфат-иона.

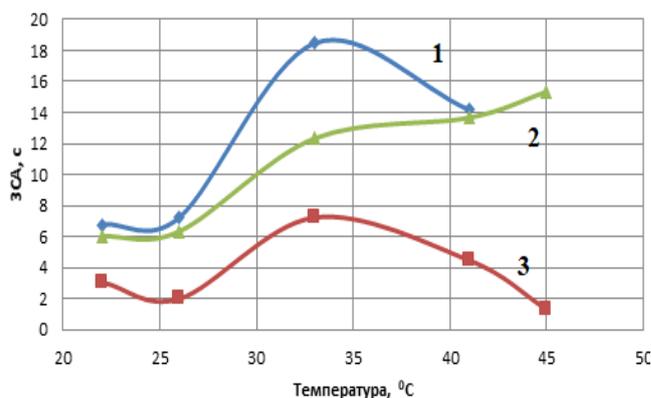


Рис. 2. Зависимость ЗСА фосфатных покрытий от температуры раствора в присутствии различных ускорителей: 1- гидроксиламин; 2- молибдат натрия; 3- лудигол

Увеличение температуры раствора выше 37 градусов оказывает отрицательный эффект на характеристики аморфных покрытий, осажденных из лудиголсодержащих и гидроксиламинсодержащих составов. В то же время для молибдатсодержащего состава наблюдается строгая зависимость – практически линейное возрастание ЗСА при повышении температуры. Однако увеличение температуры фосфатирования свыше 45°С экономически нецелесообразно.

Дополнительно была исследована возможность нанесения раствора струйным методом. На пластины стали наносился раствор при комнатной температуре методом разбрызгивания. Установлено, что для осаждения фосфатного слоя с максимальной массой и защитной способностью достаточно проведения процесса в течение 3 мин.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана, проведенные в соответствии с международным стандартом ASTM B117, окрашенных полиэфирной порошковой краской Ecosolor RAL 9016/P с предварительно нанесенным фосфатным покрытием

стальных образцов, продемонстрировали хорошие характеристики исследуемых аморфных фосфатных покрытий.

При разработке технологии нанесения конверсионного покрытия выбрана схема очистных сооружений для сточных и промывных вод. На производстве возможно предусмотреть систему очистки сточных вод с последующим возвратом воды 3 категории в рецикл. Применение последовательно установленных ванн улавливания обеспечит низкую концентрацию загрязняющих веществ в стоках от участка линии низкотемпературного аморфного фосфатирования. Применение на гальваническом производстве дозирующих устройств для подачи воды в промывные ванны существенно сократит количество стоков. В гальваническом цехе необходимо предусмотреть использование установок фильтрации от механических примесей. Это позволит продлить срок службы растворов до их сброса и, соответственно, сократить количество жидких отходов гальванического производства.

Применение в линии подготовки поверхности под окрашивание для промывных операций воды 2-й и 3-й категории существенно продлевает срок службы растворов и электролитов до их сброса и сокращает количество жидких отходов гальванического производства, а также сокращает количество примесей в сточных промывных водах.

#### Заключение

Разработана сухая композиция для аморфного фосфатирования, позволяющая получать адгезионные фосфатные слои массой 0,2-0,3 г/м<sup>2</sup> при температуре 20-25 °С, не уступающие по основным характеристикам слоям, сформированным в растворах на основе жидких композиций аморфного фосфатирования. Показано, что по коррозионным и адгезионным характеристикам фосфатные слои, сформированные в растворах на основе разработанной сухой композиции удовлетворяют предъявляемым требованиям. Разработана схема очистки сточных вод с последующим их возвратом в производственный цикл.

#### Список литературы

1. Lorin G. La phosphatation des metaux. Paris, 1973. 232 p.
2. Sankara Narayanan T. S. N. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings-A review //Reviews in Advanced Materials Science. 2005. Т. 9. С. 130-177.
3. Rezaee N., Attar M. M., Ramezanzadeh B. Studying corrosion performance, microstructure and adhesion properties of a room temperature zinc phosphate conversion coating containing Mn<sup>2+</sup> on mild steel. Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 236. P. 361 – 367.
4. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Akimova E.F. Improvement of Solutions for Crystalline Phosphating. Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2010. Vol. 18. № 3. P. 48-52.
5. Киселев И.А. Об образовании фосфатного покрытия на углеродистой стали. Защита металлов. 1990. Т. 26, № 2. С. 277–280.
6. Композиция для аморфного фосфатирования металлических поверхностей: пат. 2143012 Рос. Федерация N 98106995/02; заявл. 15.04.1998; опубл. 20.12.1999, Бюл. N 35. 13 с.
7. Липкин М. С., Липкина Т. В., Рукавицын Д. А., Тесля В. Г., Коченок Ю. Н., Семенкова А. В. Фосфатирование стали в полифосфорных кислотах. Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2020. №3 (207).
8. A. V.Sandu, C.Bejinariu, G.Nemtoi, I. G.Sandu, P.Vizureanu, Ionita, C. Baciu. New anticorrosion layers obtained by chemical phosphatation. Rev. Chim-Bucharest. 2013. Vol. 64.No.8. P. 825–827.
9. Раствор для одновременного обезжиривания и аморфного фосфатирования: пат. 2190694 Рос. Федерация N 2001128146/02; заявл. 18.10.2001; опубл. 10.10.2002, Бюл. N 28. 7 с.
10. Раствор для одновременного обезжиривания и фосфатирования: пат. 2194799 Рос. Федерация N 2000128425/02; заявл. 13.11.2000; опубл. 20.12.2002, Бюл. N 35. 7 с.
11. Способ получения тонкого ингибирующего коррозию покрытия на металлической поверхности: пат. 2358035Германия N 2005123323/02; заявл. 18.12.2003; опубл. 10.06.2009, Бюл. N 16. 32 с.
12. Румянцева В.Е., Румянцева К.Е., Коновалова В. С. Влияние модификаторов, вводимых в растворы холодного фосфатирования, на физико-механические свойства формируемых фосфатных пленок. «Теоретические и прикладные аспекты современной науки». 2014. №6-1. С. 62-66.

УДК 621.357.7

Орлова К.А., Шелухин М.А., Подшибнев М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО ЛИГАНДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА КАТОДНЫЙ ВЫХОД ПО ТОКУ И СОСТАВ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ

Орлова Ксения Александровна – магистрант 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ksyusha-orlova-98@mail.ru;

Шелухин Михаил Александрович – аспирант 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Подшибнев Михаил Александрович – студент 4-го курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Григорян Неля Сетраковна – кандидат химических наук, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович – доктор технических наук, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены щелочные электролиты на основе аминосодержащих соединений для осаждения покрытий сплавом цинк-никель на поверхность стальных изделий. Исследованы зависимости содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока. Определен катодный выход по току сплавов. Выбран оптимальный состав электролита, из которого формируются полублестящие и блестящие защитно-декоративные покрытия с содержанием никеля 12 – 14 %, и его технологические параметры. Определена степень блеска получаемых покрытий.*

*Ключевые слова: сплав Zn-Ni, щелочной электролит, защита от коррозии, гальванотехника, обработка поверхности, металлические покрытия.*

## INFLUENCE OF THE NATURE OF THE AMINE-CONTAINING LIGAND IN AN ALKALINE ELECTROLYTE ON THE CATHODIC CURRENT EFFICIENCY AND THE COMPOSITION OF THE ZINC-NICKEL ALLOY COATING

Orlova K.A., Sheluhin M.A., Podshibnev M.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

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

*The article discusses alkaline electrolytes based on amine-containing compounds for the deposition of zinc-nickel alloy coatings on the surface of steel products. The dependences of the nickel content in the coating on the cathode current density were studied. The cathodic current efficiency of the alloys was determined. The optimal composition as well as the technological parameters of the electrolyte from which semi-glossy and glossy protective and decorative coatings with a nickel content of 12–14% can be obtained were chosen. The degree of gloss of the resulting coatings was determined.*

*Key words: Zn-Ni alloy, alkaline electrolyte, corrosion protection, electrotyping, surface treatment, metallic coatings.*

### Введение

Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии стальных изделий. Однако более жесткие требования к функциональным свойствам цинковых покрытий в последние годы обусловили необходимость разработки процессов электроосаждения цинковых сплавов. Электроосажденные сплавы цинка с металлами подгруппы железа способны значительно продлить срок защиты стали от коррозии по сравнению с более распространенными цинковыми покрытиями [1–2]. В настоящее время самым оптимальным легирующим элементом среди металлов этой подгруппы с экономической точки зрения является никель вследствие высокой стоимости кобальта, а покрытия сплавом цинк-железо обладают низкими механическими свойствами, а именно высокой хрупкостью [3]. Легирование цинковых покрытий никелем (12-14 %) повышает их коррозионную стойкость и термическую стабильность, позволяет

снизить толщину покрытия при сохранении его защитной способности. Кроме того, процесс нанесения цинк-никелевых покрытий является возможной заменой токсичного процесса кадмирования.

Первые технологические решения для электроосаждения сплавов Zn–Ni из слабых кислотных электролитов появились в 1980-х годах. Недостатками этих технологий являлись коррозия оборудования в электролите и сильная зависимость состава сплава от катодной плотности тока, что затрудняло последующую пассивацию [4–5]. В работе [6] были изучены щелочные цианидные электролиты для электроосаждения покрытий сплавом цинк-никель с содержанием никеля до 3%, такая степень легирования недостаточна для обеспечения высокой коррозионной стойкости покрытия, поэтому данные электролиты не нашли промышленного применения. Первые бесцианидные щелочные электролиты для осаждения покрытий

сплавом Zn-Ni были разработаны в Японии в 1980-х годах и нашли широкое применение в автомобильной промышленности США в начале 1990-х годов [7].

В настоящее время для электроосаждения сплава цинк-никель в РФ находят практическое применение импортные технологии немецкой компании Atotech и австрийской компании SurTec с применением щелочных электролитов на основе аминокислотных алифатических соединений, образующих прочный комплекс с ионами никеля [8]. Целью настоящего исследования является разработка отечественного щелочного электролита для осаждения сплава цинк-никель, который по своим технологическим параметрам будет сопоставим с зарубежным аналогом.

#### Экспериментальная часть

В качестве образцов использовали пластины из стали марки 08пс размером 2x2,5 см. Для приготовления растворов в работе применялись химические реактивы марок "ч", "чда" и дистиллированная вода. Катодный выход по току сплава определяли с помощью медного кулонометра. Химический состав покрытия исследовали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на

энергодисперсионном спектрометре EDX-7000 (Shimadzu, Япония). Определение качества покрытий проводилось с помощью угловой ячейки Хулла. Степень блеска покрытий определялась при помощи блескомера Elcometer 408.

Были исследованы щелочные электролиты для осаждения сплава цинк-никель на основе аминокислотных лигандов с различной молекулярной массой: ПА-10 (аминокислотный органический лиганд, молекулярная масса которого не превышает 500 единиц), ПА-15 (аминокислотный органический лиганд, молекулярная масса которого не превышает 1000 единиц), ПА-20 (аминокислотный органический лиганд, молекулярная масса которого не превышает 1500 единиц), ПА-30 (аминокислотный органический лиганд, молекулярная масса которого не превышает 2000 единиц) и с различными блескообразующими добавками: ЦКН-01 (четвертичные аминные основания) и РДА-БЦ (смесь гетероциклических ненасыщенных ароматических соединений, растворенных в инертном полярном растворителе). Составы электролитов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы щелочных электролитов для осаждения покрытий сплавом Zn-Ni

| № электролита  | 1     | 2     | 3     | 4     | 5    | 6    | 7    | 8    |
|--|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| Компоненты, моль/л   | —     | —     | —     | —     | —    | —    | —    | —    |
| Zn <sup>2+</sup> (в виде ZnO)                                  | 0,14  | 0,14  | 0,14  | 0,14  | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,14 |
| NaOH   | 2,8   | 2,8   | 2,8   | 2,8   | 2,8  | 2,8  | 2,8  | 2,8  |
| Ni <sup>2+</sup> (в виде NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) | 0,06  | 0,06  | 0,06  | 0,06  | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 |
| ПА-10  | 0,3   | —     | —     | —     | 0,3  | —    | —    | —    |
| ПА-15  | —     | 0,6   | —     | —     | —    | 0,6  | —    | —    |
| ПА-20  | —     | —     | 0,6   | —     | —    | —    | 0,6  | —    |
| ПА-30  | —     | —     | —     | 0,1   | —    | —    | —    | 0,1  |
| ЦКН-01, мл/л   | 10-20 | 10-20 | 10-20 | 10-20 | —    | —    | —    | —    |
| РДА-БЦ, мл/л   | —     | —     | —     | —     | 5-10 | 5-10 | 5-10 | 5-10 |

На рисунках 1 и 2 представлены зависимости содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока в электролитах на основе аминокислотных лигандов с различной молекулярной массой. Установлено, что электролиты с содержанием ПА-15 и ПА-20 имеют диапазон рабочих плотностей тока от 0,2 до 5 А/дм<sup>2</sup>. В то время как в электролите на основе ПА-30 с ЦКН-01 рабочий диапазон плотностей тока составляет от 0,5 до 5 А/дм<sup>2</sup>, а с РДА-БЦ – от 1,5 до 5 А/дм<sup>2</sup>. В области более низких плотностей тока в этих электролитах осаждаются тёмные покрытия неудовлетворительного качества с плохой адгезией.

В электролите на основе ПА-10 с ЦКН-01 рабочий диапазон плотностей тока составляет от 0,2 до 3 А/дм<sup>2</sup>, а с РДА-БЦ – от 0,5 до 5 А/дм<sup>2</sup>. С повышением плотности тока в первом случае или понижением во втором внешний вид покрытия и прочность сцепления покрытия со стальной основой ухудшается.

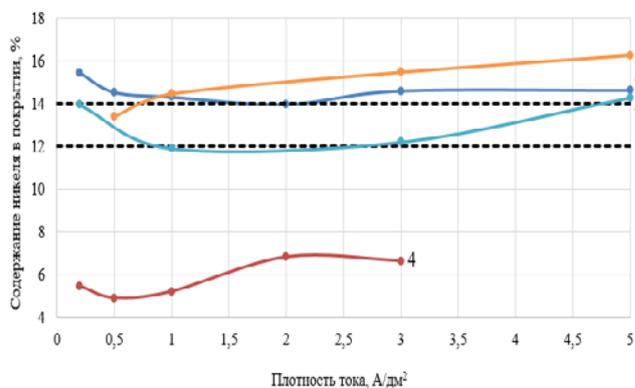


Рис. 1 Зависимость содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока в электролитах на основе аминокислотных лигандов с различной молекулярной массой: ПА-30 (1); ПА-15 (2); ПА-20 (3); ПА-10(4) и с содержанием блескообразующей добавки – ЦКН-01

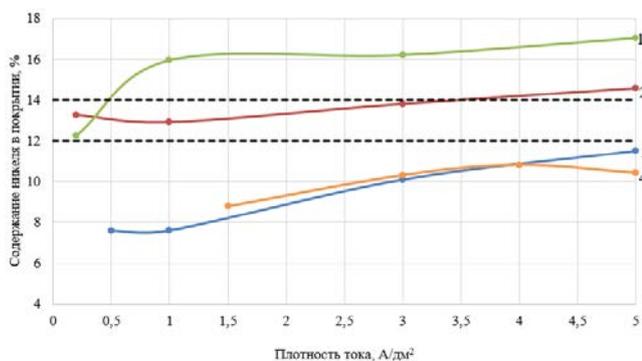


Рис. 2 Зависимость содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока в электролитах на основе аминоксодержащих лигандов с различной молекулярной массой: ПА-20 (1); ПА-15 (2); ПА-10 (3); ПА-10 (4) и с содержанием блескообразующей добавки – РДА-БЦ

Таким образом, электролиты с содержанием ПА-15 и ПА-20 имеют более широкий рабочий диапазон плотностей тока по сравнению с электролитами на основе ПА-10 и ПА-30. Из данных, представленных на рисунках 3,4, можно заметить, что из электролита на основе ПА-20 с ЦКН-01 и из электролита на основе ПА-15 с РДА-БЦ при температуре 20–25 °С осаждаются покрытия сплавом цинк-никель с оптимальным содержанием никеля (12-14 масс. %).

Выявлено, что катодный выход по току снижается с увеличением плотности тока, что, как известно из литературы, характерно для щелочных

электролитов. Установлено, что электролиты на основе ПА-10 обладают более высоким выходом по току по сравнению с электролитами на основе других лигандов (ПА-15, ПА-20, ПА-30).

Выход по току электролитов на основе ПА-20 с ЦКН-01 и на основе ПА-15 с РДА-БЦ, из которых осаждаются покрытия с оптимальным содержанием никеля, составляет 25-90 %.

Результаты по определению степени блеска получаемых покрытий приведены в таблице 2. Можно заметить, что степень блеска покрытий, получаемых из электролитов с добавкой РДА-БЦ выше, чем у покрытий, формирующихся из электролитов с добавкой ЦКН-01. Установлено, что введение в электролит блескообразующей добавки ЦКН-01 повышает степень блеска получаемых покрытий примерно в 1,5-2 раза, а РДА-БЦ – в 2-4 раза.

Как видно из данных, представленных в таблице 2, из электролитов на основе ПА-20 без добавок и с добавкой ЦКН-01 формируются защитно-декоративные покрытия с большей степенью блеска по сравнению с формируемыми покрытиями из электролита на основе ПА-15. Однако степень блеска покрытия, полученного из электролита на основе ПА-15 с добавкой РДА-БЦ выше, чем у покрытия, сформированного из электролита на основе ПА-20 с этой же добавкой.

Таблица 2. Степень блеска цинк-никелевых покрытий, осаждённых из щелочных электролитов

| Лиганд                     | ПА-15 |        |        | ПА-20 |        |        |
|----------------------------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
|                            | нет   | ЦКН-01 | РДА-БЦ | нет   | ЦКН-01 | РДА-БЦ |
| Степень блеска, GU (60 °С) | 85    | 193    | 354    | 154   | 237    | 308    |

## Заключение

Таким образом, разработан щелочной электролит для электроосаждения гальванических защитно-декоративных покрытий сплавом цинк-никель на стальную поверхность следующего состава моль/л:  $Zn^{2+}$  (в виде  $ZnO$ ) 0,14;  $NaOH$  2,8;  $Ni^{2+}$  (в виде  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 0,06; ПА-15 0,6; РДА-БЦ 5-10 мл/л. Из указанного электролита при температуре 20 – 25 °С в широком диапазоне катодных плотностей тока 0,2–5 А/дм² формируются полублестящие и блестящие цинк-никелевые покрытия с содержанием никеля 12 – 14 %, которое обеспечивает максимальную коррозионную стойкость покрытия с сохранением электрохимического характера защиты стальной основы.

## Список литературы

1. L.S. Tsybul'skaya, T.V. Gaev'skaya, O.G. Purov'skaya, T.V. Byk, Electrochemical deposition of zinc–nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath // Surface and Coatings Technology. 2008. Vol. 203. P. 234-239.
2. G.Y. Li, J.S. Lian, L.Y. Niu, Z.H. Jiang, Investigation of nanocrystalline zinc–nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath // Surface and Coatings Technology. 2005. Vol. 191. P. 59-67.

3. Е.В. Чёрная, И.Г. Бобрикова. Закономерности электроосаждения сплава цинк-никель в аммиакатных электролитах // Технические науки. 2011. № 5. С. 113-115.

4. Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин, А.В. Балмасов. Электроосаждение цинк-никелевых сплавов из щелочных комплексных электролитов // ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. 2016. № 59. С. 51-53.

5. Soroor Ghaziof, Wei Gao, Electrodeposition of single gamma phased Zn–Ni alloy coatings from additive-free acidic bath // Applied Surface Science. 2014. Vol. 311. P. 635-642.

6. A. Tozar, I.H. Karahan, Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nanosized Zn–Ni alloy coatings // Appl. Surf. Sci. 2014. Vol. 318. P. 15-23.

7. A.C. Lokhande, A. Shelke, P. T. Babar, J. S. Bagi et al. Studies on surface treatment of electrodeposited Ni–Zn alloy coatings using saccharin additive // J Solid State Electrochem. 2017. Vol. 21. P. 2725-2735.

8. Brunner et al. Polymers having terminal amino groups and use thereof as additives for zinc and zinc alloy electrodeposition baths: pat. US 9322107 B2. United States. опубл. 26.04.2016. 15 p.

УДК 621.793.3

Солопчук М.С., Шмелькова П.О., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Чуднова Т.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ РАСТВОРА ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

**Солопчук Мария Сергеевна**, аспирант 2-ого года обучения, ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; [mariya.solopchuk.96@mail.ru](mailto:mariya.solopchuk.96@mail.ru).

**Шмелькова Полина Олеговна**, студент 4-ого года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

**Григорян Неля Сетраковна**, кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

**Аснис Наум Аронович**, кандидат технических наук, ведущий инженер кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

**Ваграмян Тигран Ашотович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

**Чуднова Татьяна Анатольевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

*Настоящая работа посвящена исследованию стабильности раствора химического меднения, применяющегося в производстве печатных плат. Исследовано влияние специальных добавок – стабилизаторов на стабильность раствора и скорость осаждения покрытий. Показано, что серусодержащие соединения являются наилучшими стабилизаторами, что, по-видимому, связано с более высокой степенью их адсорбции на поверхности меди. Установлено, что диэтилдитиокарбамат натрия наиболее предпочтителен в качестве стабилизатора в растворах химического меднения.*

*Ключевые слова: печатные платы, металлизация отверстий печатных плат, химическое меднение диэлектрика, стабильность растворов, стабилизаторы.*

## THE INVESTIGATION OF ELECTROLESS COPPER PLATING SOLUTION STABILITY

Solopchuk M.S.<sup>1</sup>, Shmelkova P.O.<sup>1</sup>, Grigoryan N.S.<sup>1</sup>, Asnis N.A.<sup>1</sup>, Vagramyan T.A.<sup>1</sup>, Chudnova T.A.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*This work is devoted to the study of electroless copper plating solution stability used in the printed circuit boards production. The effect of special additives - stabilizers on the solution stability and the rate of coatings deposition was studied. It has been shown that sulfur-containing compounds are the best stabilizers, which is apparently associated with their higher degree of adsorption on the copper surface. It has been established that sodium diethyldithiocarbamate is the most preferable substance as a stabilizer in electroless copper plating solutions.*

*Keywords: printed circuit boards, printed circuit boards holes plating, electroless copper plating of the dielectric, solution stability, stabilizers.*

### Введение

Стремительное развитие электроники приводит к постоянному повышению технического уровня печатных плат (ПП), который определяется ростом плотности монтажа электрорадиоизделий и повышением требований к надёжности изготавливаемой продукции.

Одной из основных стадий технологии производства многослойных ПП является процесс химической металлизации отверстий [1]. Для создания тонкого проводящего слоя толщиной 0,3–1,0 мкм наиболее распространён процесс химического меднения, который обеспечивает хорошее сцепление металла с диэлектриком.

Растворы химического меднения являются термодинамически неустойчивыми системами и подвержены самопроизвольному разложению. В связи с чем высокая стабильность растворов химического меднения является одним из важнейших требований при их разработке и эксплуатации.

Отечественные стандартные растворы химического меднения [2] относятся к 70-м гг и сильно уступают по стабильности зарубежным аналогам. Российские производители ПП вынуждены использовать зарубежные технологии, основными недостатками применения которых являются высокая вероятность санкций против России, необходимость достаточной площади складских помещений, а также высокая и нестабильная стоимость импортных концентратов, обусловленная непредсказуемостью динамики колебания иностранной валюты.

С учетом вышеизложенного, исследование стабильности растворов химического меднения печатных плат является актуальной задачей.

### Методика эксперимента

В качестве образцов использовали тест-купоны нефольгированного диэлектрика FR-4 размером 2,5 см × 4 см и толщиной 2 мм с отверстиями диаметром 0,2, 0,4, 0,6 и 0,8 мм.

Предварительная подготовка поверхности ПП осуществлялась по технологии Perfecto 670 шведской компании J-Kem International, состоящей из 5 последовательных стадий: очистка-кондиционирование, микро травление, преактивация, активация, ускорение [3 – 7].

Рабочие растворы были приготовлены из реактивов квалификации не ниже "ч" и дистиллированной воды.

Для оценки стабильности использовался широко применяемый на практике метод ускоренного разложения раствора химического меднения, предложенный Шенбергом [8].

Исследуемый раствор объемом 250 мл нагревали до 75°C при помощи водяной бани марки LOIP LB-212 (точность измерения температуры составляла  $\pm 2^\circ\text{C}$ ), затем добавляли 3 капли коллоидного палладиевого активатора [6] и фиксировали время начала разложения раствора. Для контроля температуры раствора использовались контактные термометры.

При реализации данного метода в более жестких условиях, раствор объемом 250 мл нагревали до 75°C, затем добавляли 30 капель коллоидного палладиевого активатора и фиксировали время начала разложения раствора.

#### Экспериментальная часть

В качестве базового раствора был выбран раствор химического меднения на основе Трилона Б, содержащий (г/л):  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  7,9; Трилона Б 42,3;  $\text{NaOH}$  16,5; формалина 37% масс. 6,9 мл/л. Режим осаждения меди совпадал с режимом зарубежного аналога [9], широко используемого российскими и зарубежными предприятиями в производстве ПП:  $t = 22 - 24^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 20$  мин, воздушное перемешивание.

Известно, что одним из наиболее эффективных методов повышения стабильности растворов химического меднения является использование в небольших количествах специальных добавок – стабилизаторов. По механизму действия их можно разделить на 2 класса [10]: каталитические яды (цианиды, соединения серы (II), селена (II), гетероциклические серу- и/или азотсодержащие соединения и др.), которые адсорбируются на поверхности зародыша металлической меди, обладающего очень высокой

поверхностной энергией, и блокируют дальнейший автокаталитический процесс восстановления меди в объёме раствора; ко второму классу стабилизаторов относят кислород, перекись водорода, бихроматы, хлораты, молибдаты, броматы, соединения железа (III) и др. Они оказывают пассивирующее воздействие на поверхность частиц, а также могут способствовать их растворению.

В действующем государственном стандарте ГОСТ 23779-79 описывается возможность применения в качестве стабилизатора роданида калия в концентрациях 0,01 – 0,04 г/л [2].

Была исследована стабильность базового раствора в присутствии роданида калия, а также скорость осаждения медных покрытий (таблица 1).

Из таблицы видно, что при увеличении концентрации стабилизатора снижается скорость осаждения покрытий. При концентрациях выше 10 мг/л на поверхности диэлектрика наблюдались непокрытия. Кроме того, стабильность всех исследуемых растворов уступает стабильности зарубежного аналога.

На основе литературных данных [10-13] были выбраны наиболее широко распространённые стабилизаторы, применяющиеся в растворах химического меднения: 2,2'-дипиридил, диэтилдитиокарбамат натрия (ДЭДТКNa), красная кровяная соль (ККС), жёлтая кровяная соль (ЖКС), тиосемикарбазид в концентрациях 1-50 мкмоль/л.

Были исследованы зависимости скорости процессов восстановления меди и стабильности растворов от концентрации вышеперечисленных стабилизаторов (рис. 1 – 2).

Во всех случаях с увеличением концентрации стабилизатора наблюдается увеличение стабильности раствора и снижение скорости осаждения покрытий.

Видно, что соединения, содержащие в своём составе серу (ДЭДТКNa и тиосемикарбазид), проявляют более высокую стабилизирующую способность по сравнению с другими добавками.

Следует отметить, что растворы, содержащие ДЭДТКNa не разложились даже за час эксперимента, что превосходит стабильность зарубежного аналога. Однако при увеличении концентрации данного соединения выше 5 мкмоль/л наблюдается резкое снижение скорости осаждения покрытий.

Таблица 1. Зависимость стабильности растворов и скорости осаждения медных покрытий от концентрации KCNS

|                   | KCNS, мг/л |     |     |      |      |      |      | Зар. аналог |
|-------------------|------------|-----|-----|------|------|------|------|-------------|
|                   | 0          | 1   | 5   | 10   | 15   | 20   | 25   |             |
| Стабильность, мин | 0,3        | 5,5 | 7,0 | 17,2 | 21,3 | 27,0 | 30,6 | 45,0        |
| Скорость, мкм/ч   | 3,4        | 3,0 | 2,3 | 1,5  | 1,2  | 1,0  | 0,8  | 3,0         |

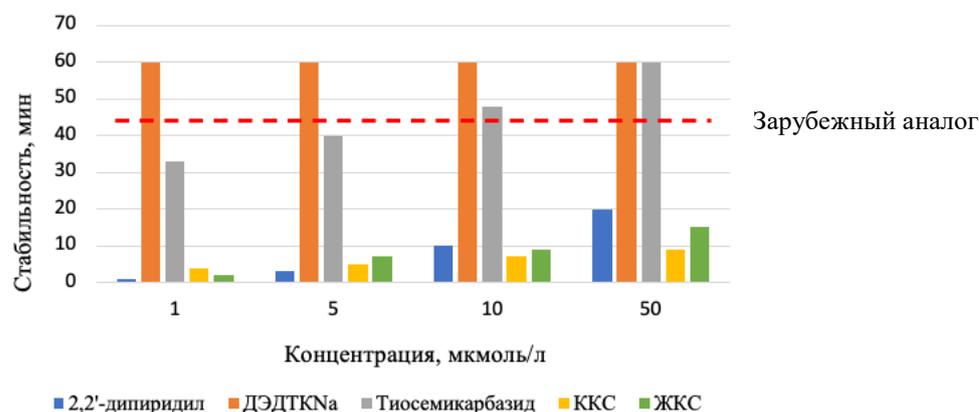


Рис.1 Зависимость стабильности растворов химического меднения от природы и концентрации стабилизирующих добавок

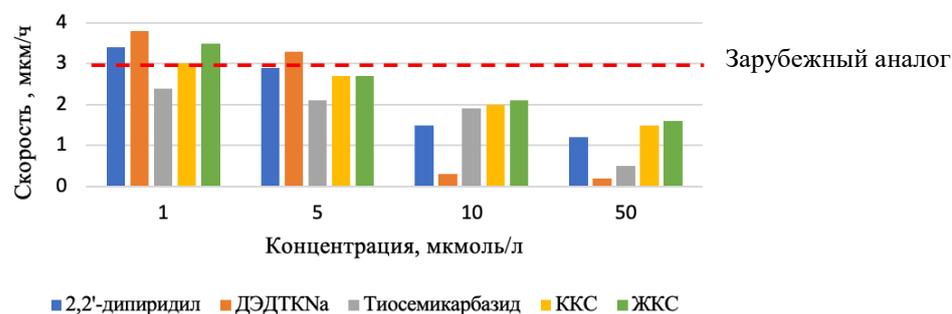


Рис.2 Зависимость скорости осаждения химических медных покрытий от природы и концентрации стабилизирующих добавок

### Заключение

Таким образом, установлено, что серусодержащие соединения являются наиболее предпочтительными стабилизаторами в растворах химического меднения.

Показано, что присутствие в растворе химического меднения диэтилдитиокарбамата натрия в концентрациях 1-5 мкмоль/л способствует высокой стабильности раствора без существенного снижения скорости осаждения покрытий.

*Публикация создана при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования  
Российской Федерации в рамках проекта FSSM-  
2022-0006.*

### Список литературы

1. Брусницына Л. А., Степановских Е. И. Технология изготовления печатных плат: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 200 с.
2. ГОСТ 23770-79. Платы печатные. Типовые технологические процессы химической и гальванической металлизации. – М., 1995. 35 с. (Издательство стандартов).
3. Очиститель PAC 715: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 3 с.
4. Микротравитель PME 720: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 3 с.
5. Преактиватор PPD 730: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 2 с.
6. Активатор POA 735: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 3 с.
7. Ускоритель PAR 745-Plus: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 2с.
8. Farid Hanna, Z. Abdel Hamid, A. Abdel Aal. Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating // Materials Letters. 2003. Vol. 58. P. 104–109.
9. Electroless copper PEC 670: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 5 с.
10. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. 3-е изд., перераб. Л.: Химия, 1985. 144 с.
11. Jun Li, Harley Hayden, Paul A. Kohl. The influence of 2,2' -dipyridyl on non-formaldehyde electroless copper plating // Electrochimica Acta. 2004. P. 1789–1795.
12. Капица М. Химическая металлизация диэлектрика // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 6. С. 35–38.
13. Formaldehyde-free autocatalytic electroless copper plating: pat. 4,617,205. United States of America; заявл. 17.12.1985; опубл. 14.10.1986. 10 p.

УДК 004.94:658.7

Судоргин Д.М., Заходякин Г.В.

ЦИФРОВИЗИРОВАННОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЦЕПИ ПОСТАВОК  
ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО РЕЦИКЛИНГА ПЛАСТИКАСудоргин Дмитрий Максимович — магистрант 1-го года обучения кафедры логистики и экономической информатики; [d.elnikov2014@yandex.ru](mailto:d.elnikov2014@yandex.ru)

Заходякин Глеб Викторович — старший преподаватель кафедры логистики и экономической информатики ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Мнусская площадь, дом 9.

*В данной статье сравниваются способы переработки пластиковых отходов: химический и механический рециклинг. С помощью компьютерного моделирования цепи поставок для химического и механического рециклинга пластиковых отходов оценивается экономическая эффективность этих способов. Приводятся результаты моделирования и выводы на их основе.**Ключевые слова: цепь поставок, отходы пластика, рециклинг пластика, химический рециклинг, моделирование цепи поставок.*

## COMPUTER-AIDED SUPPLY CHAIN DESIGN FOR CHEMICAL PLASTIC RECYCLING

Sudorgin D.M., Zakhodyakin G.V.

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

*This paper compares two methods of recycling plastic waste: chemical and mechanical recycling. We consider the economic efficiency of chemical and mechanical recycling technologies using supply chain modeling approach. The paper discusses the modeling results and provides conclusions regarding the preferred supply chain option.**Keywords: supply chain, plastic waste, plastic recycling, chemical recycling, supply chain design.***Введение**

В связи с развитием химической промышленности перед человечеством встал ряд проблем. Одной из самых глобальных стала проблема утилизации бытовых отходов, в особенности — отходов пластика, время разложения которого составляет 100–400 лет в зависимости от типа. По данным Минприроды, ежегодно в России образуется около 70 млн тонн твердых коммунальных отходов, с ежегодным приростом 3%. Перерабатывается всего 5–7 % мусора, а остальное захоранивается [1]. Ежегодно в мире производится более чем 300 миллионов тонн пластика. Пластиковая упаковка обладает коротким жизненным циклом, в большинстве случаев используется один раз, после чего 95% упаковок выпадает из экономического цикла [2]. Это приводит к увеличению площади свалок и истощению ресурсов для производства пластика. Эти факторы послужили толчком к развитию вторичной переработки пластика. Термическое уничтожение пластмасс не является выходом, так как при сгорании синтетического материала выделяются канцерогенные вещества.

Остается единственный выход — рециклинг, который подразумевает вторичную переработку пластика. Существует два основных метода переработки полимеров и изделий, вышедших из употребления: механический рециклинг и химический рециклинг. Способы химического рециклинга пластиковых отходов представлены в таблице 1.

На экономическую целесообразность рециклинга влияют не только технологии переработки, но и логистика — сбор и подготовка сырья, доставка продукции до рынков сбыта. Переработка пластиковых отходов методов химического рециклинга находится на зачаточном уровне, что обусловлено ограничениями по доступности сырья. Пластиковые отходы образуются в результате утилизации упаковки и потребительских товаров, поэтому доступность пластиковых отходов как сырья связана с плотностью населения. В будущем химический рециклинг пластиковых отходов может стать важным источником сырья для производства нефтепродуктов и нефтехимии, и даже заменить в этих отраслях источники ископаемого сырья.

Таблица 1. Физико-химические способы переработки пластиковых отходов

| Название метода | Краткое описание  |
|-----------------|---|
| Гидролиз        | Этот метод утилизации пластиковых отходов заключается в расщеплении полимеров кислотами с одновременным воздействием на перерабатываемое сырье высоких температур. Наиболее распространенный способ рециклинга пластика за рубежом. |
| Гликолиз        | Переработка подразумевает применение гликолей – специальных спиртов. В состав этих спиртов входят гидроксильные группы.   |
| Метанолиз       | Этот способ утилизации отходов заключается в глубокой полимеризации и расщеплении пластмасс с использованием этанола.   |
| Пиролиз         | Термическая деструкция. То есть, разложение сырья с помощью термической обработки без доступа кислорода.  |

### Моделирование цепи поставок для переработки пластиковых отходов

В данной работе используется интегральный подход, основанный на моделировании цепи поставок (ЦП).

Логистическая цепь компании включает географически распределенные объекты, где приобретаются, преобразуются, хранятся или продаются сырье, незавершенная и готовая продукция и соединяющие эти объекты каналы распределения, по которым перемещается продукция.[3] При проектировании модели такой ЦП должны быть описаны источники сырья, технологии переработки, рынки сбыта и транспортные маршруты. Комплексные модели ЦП формируются по модульному принципу из стандартных блоков, соответствующих типовым моделям линейного программирования (производственная задача, транспортная задача, задача о назначениях), либо уравнениям баланса (объединение, разделение материальных потоков). В задачу обычно включаются решения об открытии и использовании производственных и логистических мощностей, которые являются задачами смешанного линейно-целочисленного программирования. [4].

Этапы работы над моделью:

1. Разработка концептуальной модели.
2. Сбор и подготовка данных.
3. Реализация модели с помощью программного инструмента (внесение данных о технологиях, потребителях, поставщиках, перевозчиках и т.д.).
4. Верификация модели и расчет сценариев.
5. Интерпретация результатов расчета сценариев.

Содержательная постановка задачи проектирования цепи поставок для переработки пластиковых отходов может быть записана следующим образом.

Дано:

- Горизонт и периоды планирования.
- Множество продуктов.
- Множество рынков, на которых продукция предлагается покупателям и номинальный спрос.
  - Множество потенциальных географических мест размещения объектов ЦП.
  - Множество потенциальных единиц оборудования для производства различных продуктов.
  - Спецификации (рецептура) продуктов — коэффициенты уравнений материальных балансов и коэффициенты использования ресурсов производства.
  - Мощности поставщиков (источников сырья и материалов).
  - Минимальный коэффициент загрузки установленного оборудования (мощностей).
  - Параметры прямых (переменных) затрат — на производство, грузопереработку, транспортировку и закупку сырья.
  - Цены на каждый продукт на каждом рынке в течение всего горизонта планирования.

- Связь между капитальными затратами и мощностью объекта ЦП.

- Связь между косвенными затратами и мощностью объекта ЦП.

Необходимо найти:

- Оптимальный вариант переработки пластиковых отходов.
- Необходимые производственные и складские мощности.
- Количество производимой и реализованной готовой продукции.
- Финансовые результаты.

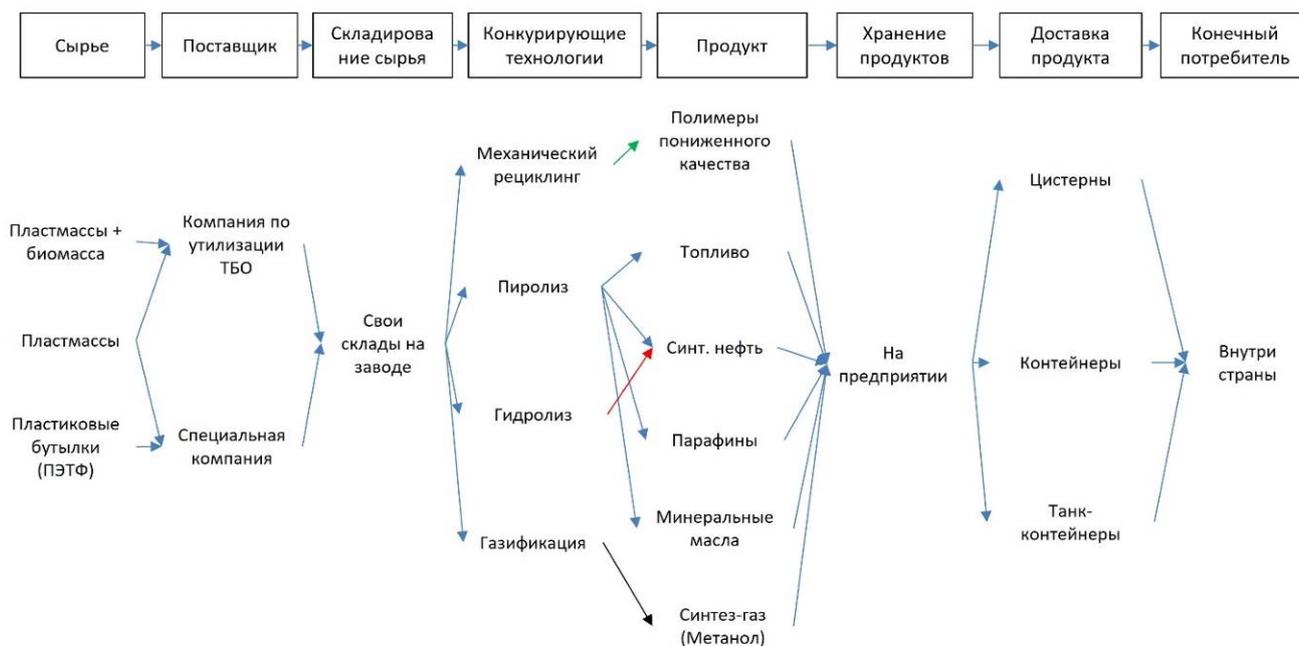
В результате решения задачи неизвестные переменные (выбор вариантов производственных мощностей, материальные потоки и т. п.) принимают такие значения, чтобы выбранный экономический критерий эффективности, вычисленный на всем горизонте планирования, принял максимальное (минимальное) значение.

Цель управления цепями поставок состоит в минимизации общих логистических издержек при удовлетворении данного фиксированного спроса. Эти издержки могут включать: стоимость сырьевых материалов и других приобретений компании, внутренние и внешние транспортные издержки, инвестиции в оборудование, производственные затраты, затраты распределительных центров, затраты по содержанию запасов и другие виды издержек.[4]

На рис. 1 представлена блок-схема альтернативных вариантов цепей поставок, на которой отображены материальные потоки, а также представлены параметры и переменные, которые необходимы для решения поставленной задачи. Модель включает различные варианты цепи поставок, так как при выборе той или иной технологии меняются и сырье, и потребители, а также изменяются условия производства. Модель была реализована с помощью инструмента IBM LogicNet.

В модели применяется однородное дискретное представление времени. Предполагается, что спрос удовлетворяется равномерно (продажи производятся) в течение каждого периода планирования. Также следует отметить, что часть спроса может остаться неудовлетворенной, поскольку мощности объектов ЦП ограничены.

Для расчёта стоимости транспортировки, которая состоит из фиксированной ставки за пользование транспортным средством и переменной составляющей — стоимости 1 км пути, была использована модель линейной регрессии с использованием электронных таблиц Excel с пакетом «Анализа данных». В уравнении регрессии коэффициент для переменной X (расстояние транспортировки) отражает влияние транспортной тарифа на 1 км пути. Для моделирования тарифов используется также и константа уравнения регрессии, которая отражает постоянную часть транспортного тарифа.



- |  |  |   |  |   |
|--|--|---|--|---|
| <p>Параметры:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Количество сырья</li> <li>• Возможность переработки тем или иным методом</li> </ul> | <p>Параметры:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Стоимость сырья с учетом доставки</li> <li>• Возможности удовлетворения спроса в сырье</li> <li>• Качество сырья</li> </ul> | <p>Параметры:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Выпускаемая продукция</li> <li>• Технологические коэффициенты</li> <li>• Затраты на запуск и работу линии</li> </ul> | <p>Переменные:</p> <p>Различные виды продукции в зависимости от технологии</p> | <p>Переменные:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Цена продажи</li> <li>• Координаты</li> <li>• Спрос на продукцию</li> </ul> |
|--|--|---|--|---|

Рис. 1. Блок-схема альтернативных вариантов цепей поставок для переработки пластиковых отходов

Графическое отображение зависимости стоимости транспортировки от расстояния железнодорожным транспортом приведено на рис. 2.

Полученное нами уравнение для данной модели имеет вид:

$$y = 23,60 \cdot x + 69\,829$$

Таким образом, при анализе данных было рассчитано, что постоянная часть тарифа составляет 69 829 рублей, а переменная – за 1 км пути, составляет 23,60 рублей.

На рис. 3 представлены укрупненные спецификации производимых из переработанного пластика продуктов различными методами.

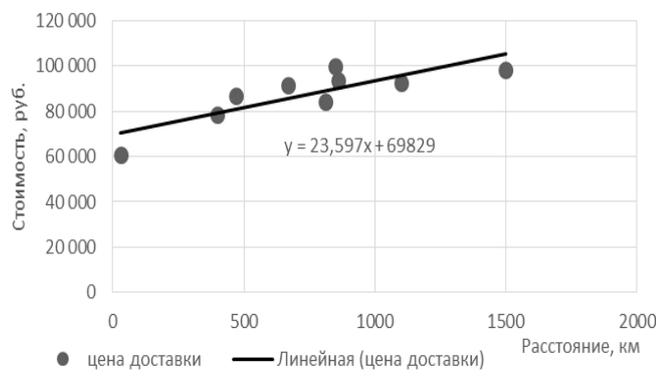


Рис. 2. Зависимость стоимости транспортировки от расстояния

При построении модели ЦП для переработки пластиковых отходов целевой функцией является «Максимизация прибыли». В этом случае найденное решение может не до конца удовлетворять спрос, если открытие линий или производство продукции будет экономически не выгодно. Были рассчитаны сценарии работы различных технологий переработки пластиковых отходов: газификация, пиролиз, гидролиз, механический рециклинг. Полученные результаты представлены в таблице 2.

### Интерпретация результатов

Учитывая одинаковое масштабирование технологий, при сравнении полученных результатов, можно выделить пиролиз который отличается от гидролиза наименьшими затратами на производство в виду более дешевой технологии. Также эта технология выгоднее газификации и механического рециклинга тем, что у последних транспортировка конечного продукта обходится дороже и она наименее требовательна к исходному сырью.

Плюсом газификации является возможность использования всех видов пластмасс, не считая композитные материалы, минусом является получение синтез-газа как продукта, что требует либо дальнейшей переработки, либо более дорогой транспортировки.

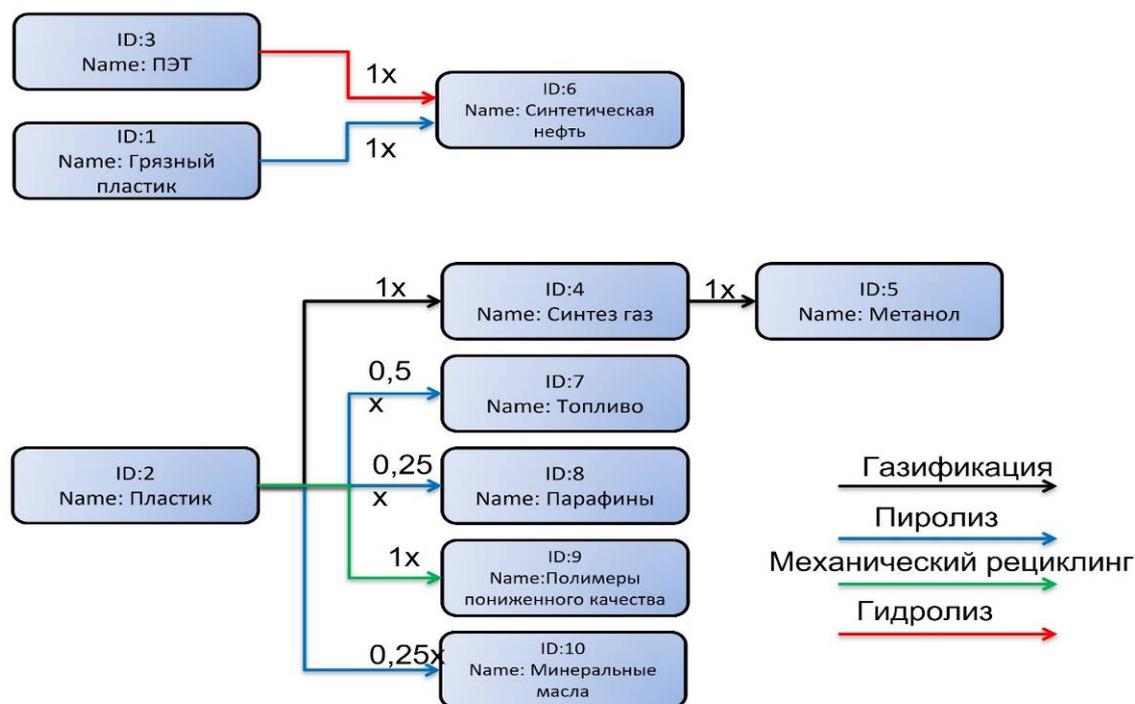


Рис. 3. Спецификация производимых из переработанного пластика продуктов

Таблица 2. Результаты моделирования

| Технология             | Суммарные затраты на транспортировку, млн руб. | Затраты на производство, млн руб. | Выручка, млн руб. | Чистая прибыль, млн руб. |
|------------------------|--|-----------------------------------|-------------------|--------------------------|
| Газификация            | 23,8   | 89,0                              | 120,0             | 7,2                      |
| Пиролиз                | 14,9   | 75,0                              | 106,4             | 16,4                     |
| Гидролиз               | 14,9   | 80,6                              | 106,4             | 10,8                     |
| Механический рециклинг | 17,8   | 89,0                              | 120,0             | 13,2                     |

Из плюсов пиролиза можно выделить получение ряда основных углеводородов, которые можно использовать различными способами в нефтехимии. В дальнейшем этот способ может заменить традиционную добычу сырья из земных недр и достичь максимального количества циклов использования ресурсов. Минусом является не полный список перерабатываемых пластмасс на данном этапе.

Плюсом гидролиза является получение пластмассы из сырья после деполимеризации идентичной по качеству первичной. Однако недостатком технологии является относительная дороговизна производства ввиду необходимости постоянных закупок химических реагентов. Также эта технология позволяет перерабатывать крайне ограниченный список пластмасс.

Плюсом механического рециклинга можно считать простоту данной технологии, но минусом является получение низкокачественного продукта, который через несколько циклов все равно окажется на захоронении.

#### Выводы

Улучшение экологической ситуации требует внедрения новых технологий переработки пластиковых отходов, при этом в условиях рыночной экономики такой проект должен являться экономически целесообразным. Из представленных результатов

моделирования ЦП для переработки пластика можно сделать вывод, что наиболее выгодным является применение технологии пиролиза, хотя эта технология требует модернизации для увеличения ассортимента перерабатываемого сырья. Данный способ переработки показал не только наибольшую экономическую выгоду, но и высокий экологический потенциал, так как она может позволить приблизиться к цикличной экономике.

#### Список литературы

1. Мереминская И. Финансирование мусорной реформы из бюджета сократится // Ведомости [Электронный ресурс]. (Дата обращения 14.04.2021) Режим доступа: <https://www.vedomosti.ru/economics/articles/2019/10/17/814026-finansirovanie-reformi>
2. В поисках пластика [Электронный ресурс]. (Дата обращения 14.04.2021) Режим доступа: <https://greenpeace.ru/wpcontent/uploads/2020/03/Greenpeace-plastic-pollution-report.pdf>
3. Шапиро Дж. Моделирование цепи поставок/Пер. с англ. Под ред. В.С. Лукинского – СПб.: Питер, 2006.- 720 с.: ил.
4. Бочкарев А. А. Планирование и моделирование цепи поставок: Учебно-практическое пособие. — М.: Альфа-Пресс, 2008. — 192 с.

УДК 620.197.3

Кабанова Т.А., Парфёнова В.Д., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А.

## ЗАЩИТНЫЕ ПРОТИВООБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ

**Кабанова Татьяна Александровна**, студентка 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: kabanovakat@mail.ru;

**Парфёнова Виктория Денисовна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: parfёnova-vikvik@inbox.ru;

**Абрашов Алексей Александрович**, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru;

**Григорян Неля Сетраковна**, к.х.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; e-mail: grigorian.n.s@muctr.ru;

**Аснис Наум Аронович**, к.т.н., ведущий научный сотрудник учебно-научного центра химической и электрохимической обработки материалов, e-mail: asnis@mail.ru

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

*Одним из способов защиты металлических поверхностей от агрессивной окружающей среды является формирование на их поверхности покрытий с водоотталкивающими и антиобледенительными свойствами. В данной работе определены основные показатели для оценки качества антиобледенительных и супергидрофобных поверхностей: защитная способность, краевой угол смачивания, стойкость покрытий к истиранию, стойкость к обледенению.*

*Ключевые слова: защита от коррозии, обработка поверхности, супергидрофобные покрытия, адгезионные покрытия, противообледенительные покрытия, обледенение*

## PROTECTIVE ANTI-ICING SUPERHYDROPHOBIC COATINGS

Kabanova T.A., Parfyonova V.D., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Asnis N.A.

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

*Formation of coatings on the metal surface with water-repellent and anti-icing properties is one of the ways to protect surface from aggressive environment.*

*In this paper, the main indicators for assessing the quality of anti-icing and superhydrophobic coatings: protective ability, contact angel, abrasion resistance of coatings, resistance to icing are determined.*

*Keywords: corrosion protection, surface treatment, superhydrophobic coatings, adhesive coatings, anti-icing coatings, icing*

### ВВЕДЕНИЕ

Обледенение является серьезной и актуальной проблемой. Проблема обрастания льдом встречается во многих отраслях народного хозяйства. Однако наиболее часто принято говорить об обледенении транспортных средств. В первую очередь речь идет о самолетах. Обледенение сильно влияет на аэродинамику воздушного судна и может приводить к серьезным авариям [1,2]. Обледенение отрицательно влияет на остойчивость кораблей и судов, уменьшает запас их плавучести, а также повреждает оснастку и, падая с мачт, представляет опасность для личного состава. При более или менее значительных размерах обледенение может придать судну недопустимую посадку, т. е. чрезмерный дифферент на какую-либо оконечность и крен на какой-либо борт.

Гололедно-изморозевые отложения на конструкционных элементах линий электропередач (ЛЭП) представляют большую опасность для нормальной эксплуатации воздушных линий электропередач и являются серьезной проблемой при транспортировке электроэнергии. Опасность налипания снега состоит в увеличении статических и динамических нагрузок на провода, линейную

арматуру и опоры ЛЭП [3], что в ряде случаев приводит к аварийному отключению ЛЭП

Есть несколько способов борьбы с обледенением, например, обколка льда. Данный способ может быть действенным в отношении линий электропередач (ЛЭП) или кромки льда на жилых зданиях, однако совершенно не применим в отношении транспортных средств.

Именно поэтому сегодня активно ведется разработка антиобледенительных покрытий, которые в первую очередь представляют собой противообледенительные жидкости (ПОЖ). ПОЖ используют при обливке самолетов, поездов, кораблей и даже проводов ЛЭП. За счет понижения температуры замерзания воды на обрабатываемой поверхности не образуется вредной корки льда. Обработка ПОЖ является технологически сложным и дорогостоящим процессом, однако наиболее действенным.

В последнее время все больший интерес вызывает решение проблемы снижения обледенения с использованием льдофобных покрытий. Одними из наиболее перспективных направлений в создании льдофобных поверхностей являются разработка и получение супергидрофобных покрытий на

поверхности защищаемых материалов [3–7]. Эффективность такого подхода определяется, с одной стороны, водоотталкивающими свойствами супергидрофобной поверхности, минимизирующими накопление на поверхности воды, которая может кристаллизоваться. С другой стороны, для льдофобных поверхностей характерна низкая адгезия уже образовавшегося льда. Последнее приводит к самопроизвольному удалению льда или инея под действием собственной массы или ветровой нагрузки.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве обрабатываемого металла использован сплав алюминия марки АМг6 состава (в %): Al – 91,1–93,68; Mg – 5,8–6,8; Mn – 0,5–0,8. Образцы, представляющие собой прямоугольные пластины размерами 30×40×1 мм, подвергали механической обработке до достижения “зеркального” блеска. Обезжиривание образцов проводили в растворе, содержащем (г/л): Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 22; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25; NaOH 7,5; Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 10; ДС-10 4 при 60–70°С в течение 10 мин. Для создания шероховатости на поверхности сплава использовали травление в 10% растворе NaOH в течение 30 с при температуре 70°С. В качестве гидрофобизирующего агента была использована стеариновая кислота. Для растворения стеариновой кислоты использована бинарная система, полученная смешением заданных количеств диметилсульфоксида ДМСО и дистиллированной воды. После гидрофобизации образцы подвергали сушке при температуре 80°С в течение 10 мин.

Для определения защитной способности разрабатываемых покрытий на пластину наносили каплю раствора, содержащего: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 82 г/л, NaCl 33 г/л, 0,1н HCl 13 мл/л и измеряли время необходимое для изменения цвета от серого до черного.

Также коррозионные испытания производили в камере соляного тумана Ascott S450iP (Великобритания) в соответствии со стандартом ASTM B117. В качестве солевого раствора использовали 5% NaCl (рН 6.5–7.2), который распыляли внутри камеры с испытуемыми образцами. Температура в камере составляла 35°С, а влажность 95–100%. Осмотр образцов производили 3 раза в сутки для фиксации появления первых очагов коррозии.

Для определения толщины покрытий с помощью эллипсометра Sentech SENreasech 4.0 SER 800 с быстродействующим монохроматором получали зависимости значений эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  от длины волны в спектральном диапазоне от 240 до 1000 нм при угле гониометра 70°. Для расчетов использовали трехслойную модель, включающую 2 слоя Друде-Лоренца и 1 слой Коши. Краевой угол смачивания поверхности водой определяли на установке Гониометр ЛК-1, для чего при помощи камеры Levenchuk C310 NG получали фотографии капель и по ним с помощью специальной программы программного обеспечения DropShare определяли значение угла.

Адгезионная прочность льда с алюминиевой поверхностью оценивалась с помощью специальной методики, основанной на «вырывании» стержня из массы льда, находящегося в цилиндре. Методика заключалась в следующем: в цилиндр, изготовленный из нержавеющей стали с внутренним диаметром 30 мм, заливают 32 мл водопроводной воды (рис. 1, а), затем в нее погружали алюминиевый стержень (рис. 1, б). Устройство помещали в лабораторную морозильную камеру и выдерживали при температуре минус (40 ± 2) °С в течение 1,5 ч до образования плотного льда (рис. 1, в). После этого устройство вынимали из камеры, закрепляли в зажимах разрывной машины и определяли усилие (Р), при котором стержень «вырывался» из толщины льда.

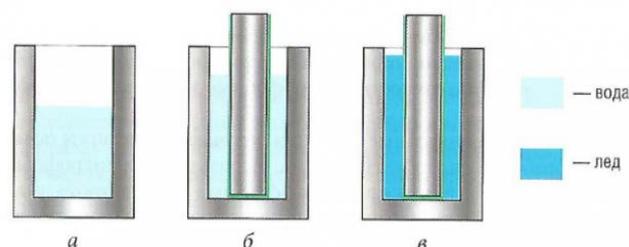


Рис.1 – Установка для определения адгезионной прочности льда

Значение адгезионной прочности  $f$  (Н/см<sup>2</sup>) вычисляли по формуле:  $f = F / (2\pi r l + \pi r^2)$  где:  $F$  – усилие вырывания стержня, Н;  $r$  – радиус стержня, см;  $l$  – длина стержня, находящегося в контакте со льдом, см.

Стойкость супергидрофобных покрытий к истиранию исследовалась на модернизированном ротационном абразиметре Taber Elcometer 5135. Плоские образцы с покрытиями крепились к рычагам установки и прижимались к фетровому диску при одинаковой внешней нагрузке на оба рычага, равной 3,5 Н/см<sup>2</sup>. Истирание образцов осуществлялось при вращении фетрового диска со скоростью вращения 60 об/мин. Стойкость образцов к истиранию оценивалась по количеству циклов до появления первых заметных глазу признаков истирания. Один цикл составлял один полный круг фетрового диска.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объекта исследования был выбран раствор, содержащий диметилсульфоксид и воду в соотношении 7:1, а также стеариновую кислоту в количестве 2–3 г/л, позволяющий формировать при  $t = 30$ –40 °С и  $\tau = 8$ –10 мин на поверхности сплава супергидрофобные покрытия (СГП).

Известным недостатком супергидрофобных покрытий, полученных химическим способом, является их низкая износостойкость. В настоящей работе исследована возможность повышения износостойкости СГП за счет предварительного нанесения адгезионного покрытия из раствора содержащего 1,2 г/л H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, 1,2 г/л H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>; 1 г/л Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Покрытия с наилучшими физико-химическими характеристиками формировались в

растворе при pH 4,0-5,0 и комнатной температуре за 2 минуты процесса.

Установлено, что предварительное осаждение адгезионного Ti,Zr,Ce-содержащего покрытия приводит к улучшению защитных характеристик финишного супергидрофобного покрытия. Защитная способность СГП увеличивается с 46 до 96 с. Краевой угол смачивания при этом не уменьшается и составляет 155-161°.

Коррозионные испытания образцов алюминиевого сплава АМг6 с гидрофобным покрытием без адгезионного подслоя в камере соляного тумана показали, что СГП выдерживает 140 ч в условиях соляного тумана (5% NaCl) до появления первых очагов коррозии основы, а естественная оксидная пленка начинает корродировать через 24 ч. Защитная способность СГП с адгезионным подслоем увеличивает защитную способность при экспозиции в камере соляного тумана с 140 до 350 ч.

Было исследовано изменение краевого угла смачивания поверхности гидрофобизированных образцов в зависимости от продолжительности их пребывания в камере соляного тумана. Установлено, что, после 80 ч экспозиции образцов в камере соляного тумана поверхность сохраняет гидрофобные свойства, а после 110 ч краевой угол смачивания снижается до 70-90°, что указывает на деградацию защитного покрытия.

Как и следовало ожидать, супергидрофобные покрытия с адгезионным Ti,Zr,Ce-содержащим подслоем продемонстрировали большую износостойкость (1600 оборотов войлочного диска до полного съема покрытия), чем без адгезионного подслоя (600 оборотов диска).

Изучена прочность сцепления льда с поверхностью (таблица 1).

Таблица 1

**Прочность сцепления льда с поверхностью**

| Основа   | Адгезионная прочность, Н/см <sup>2</sup> |
|--|--|
| АМг6   | 112,55                                   |
| Супергидрофобное покрытие  | 29,88                                    |
| Адгезионное Ti,Zr,Ce-содержащее покрытие + Супергидрофобное покрытие | 53,62                                    |

Приведенные в таблице результаты показывают, что нанесения на алюминиевую поверхность супергидрофобного слоя с адгезионным подслоем и без него приводит к резкому снижению адгезии льда к покрытию.

**Заключение**

С учетом полученных результатов разработанная технология может быть использована для получения на поверхности алюминиевых сплавов типа АМг6 супергидрофобных покрытий, обладающих влагозащитными и антиобледенительными свойствами, и может быть использована для защиты от гололедно-изморозевых отложений и сопутствующей коррозии строительных конструкций (каркасов зданий, ферм, оконных рам, лестниц и др.) и сооружений энергетики, транспорта, в т. ч. авиатранспорта, и др.

**Список литературы**

1. J. Lv, Y. Song, L. Jiang, J. Wang, Bio-inspired strategies for anti-icing // ACS Nano. 2014. Vol. 8. P. 3152–3169.
2. A.P. Broeren, S. Lee, C. Clark, Aerodynamic Effects of Anti-Icing Fluids on a Thin High-Performance Wing Section // Journal of Aircraft. 2015. Vol. 53. P. 451–462.
3. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Методы борьбы с обледенением ЛЭП: перспективы и преимущества новых супергидрофобных покрытий // ЭЛЕКТРО. Электротехника, электроэнергетика, электротехническая промышленность. 2011. № 6. С. 39-47.
4. Wang H., He G., Tian Q. Effects of nano-fluorocarbon coating on icing // Applied Surface Science. 2012. V. 258. P. 7219-7224.
5. Farhadi S., Farzaneh M., Kulinich S.A. Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces // Applied Surface Science. 2011. V. 257. P. 6264–6269.
6. Antonini C., Innocenti M., Horn T., et al. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems // Cold Regions Science and Technology. 2011. V. 67. P. 58–67.
7. Saleema N., Farzaneh M., Paynter R., Sarkar D. Prevention of Ice Accretion on Aluminum Surfaces by Enhancing Their Hydrophobic Properties // Journal of Adhesion Science and Technology. 2011. V. 25. P. 27–40.

УДК 66.048.3:004.942

Бельский В.В., Советин Ф.С., Чуднова Т.А., Гартман Т.Н., Панкрушина А.В.

## РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛАБОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Бельский Валерий Валерьевич – студент-дипломник кафедры новых материалов и технологий филиала «Угреша»; belchik2625@gmail.com

Чуднова Татьяна Анатольевна – кандидат технических наук, доцент, исполняющая обязанности ректора филиала «Угреша»; violatan@yandex.ru;

ГБОУ МО «Государственный университет Дубна», филиал «Угреша», Россия, МО, г. Дзержинский, 140090, ул. Акад. Жукова, дом 24

Советин Филипп Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; fsovetin@inbox.lv;

Гартман Томаш Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой информатики и компьютерного проектирования; tngartman@gmail.com;

Панкрушина Алла Вадимовна – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; avpankrushina@gmail.com;

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

*В настоящей работе разработана и реализована компьютерная модель технологической схемы получения слабой азотной кислоты. Рассчитаны аппараты технологической линии и сама технологическая схема. Намечены пути реконструкции и модернизации данного производства.*

*Ключевые слова: азотная кислота, реактор, технология, абсорбция, колонна, сепаратор*

## DEVELOPMENT OF THE COMPUTER MODEL OF THE PRODUCTION OF NITRIC ACID OF LOW CONCENTRATION

Belski V. V.<sup>1</sup>, Sovetin F.S.<sup>2</sup>, Chudnova T. A.<sup>1</sup>, Gartman T.N.<sup>2</sup>, Pankrushina A.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> State University Dubna, Filial Ugresha

<sup>2</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*In this article, the computer model of a technological line of the production of nitric acid was developed and realized. The technological line and the complete production were calculated. The reconstruction and modernization paths of this production are outlined.*

*Key words: nitric acid, reactor, technology, absorption, column, separator*

### Введение

Азотная кислота является важнейшим крупнотоннажным продуктом химической промышленности. Применяется в производстве азотных удобрений, технических нитратов, взрывчатых веществ, азокрасителей, лекарственных препаратов и др. [1].

Химическая промышленность производит преимущественно разбавленную (слабую) азотную кислоту и концентрированную (крепкую) азотную кислоту, а также реактивную и особо чистую [2].

Рост производства азотной кислоты связан с разработкой и внедрением в эксплуатацию агрегатов больших единичных мощностей, а также разработкой высокоинтенсивных процессов [1-2].

Проведение модернизации и реконструкции технологических схем получения азотной кислоты с позиций энерго- и ресурсосбережения не представляется возможным без использования современных комплексов проблемно-ориентированных программ, позволяющих создавать компьютерные модели технологических схем, создавать так называемые «виртуальные» производства. Кроме того, применение современных комплексов программ позволяет без значительных материальных и временных затрат проводить вычислительные

эксперименты на моделях химических производств в целом [3-4].

### Описание технологической схемы получения слабой азотной кислоты как объекта компьютерного моделирования

Технологическая схема производства как объекта компьютерного моделирования заимствована из [2]. Технологическая схема производства слабой азотной кислоты, реализованная в среде комплекса программ ХЕМКАД изображена на рис. 1.

Атмосферный воздух очищается на сукольном фильтре воздухозаборника (рис. 1, модуль 1), затем сжимается в турбокомпрессоре до 350 кПа. (рис. 1, модуль 3). Воздух при этом нагревается до 175 С. Затем он охлаждается водой до 40-45 С и сжимается в турбокомпрессоре (рис. 1, модуль 6) до давления 750 кПа. Далее сжатый воздух направляется в реактор окисления аммиака, в качестве добавки в процессе кислотной абсорбции, а также на отдувку оксидов азота от азотной кислоты и на сжигание природного газа.

Очищенный и подогретый в теплообменном аппарате (рис. 1, модуль 1) аммиак поступает в смеситель (рис. 1, модуль 8) где смешивается с подогретым воздухом. Данная смесь направляется в реактор окисления аммиака (рис. 1, модуль 9).

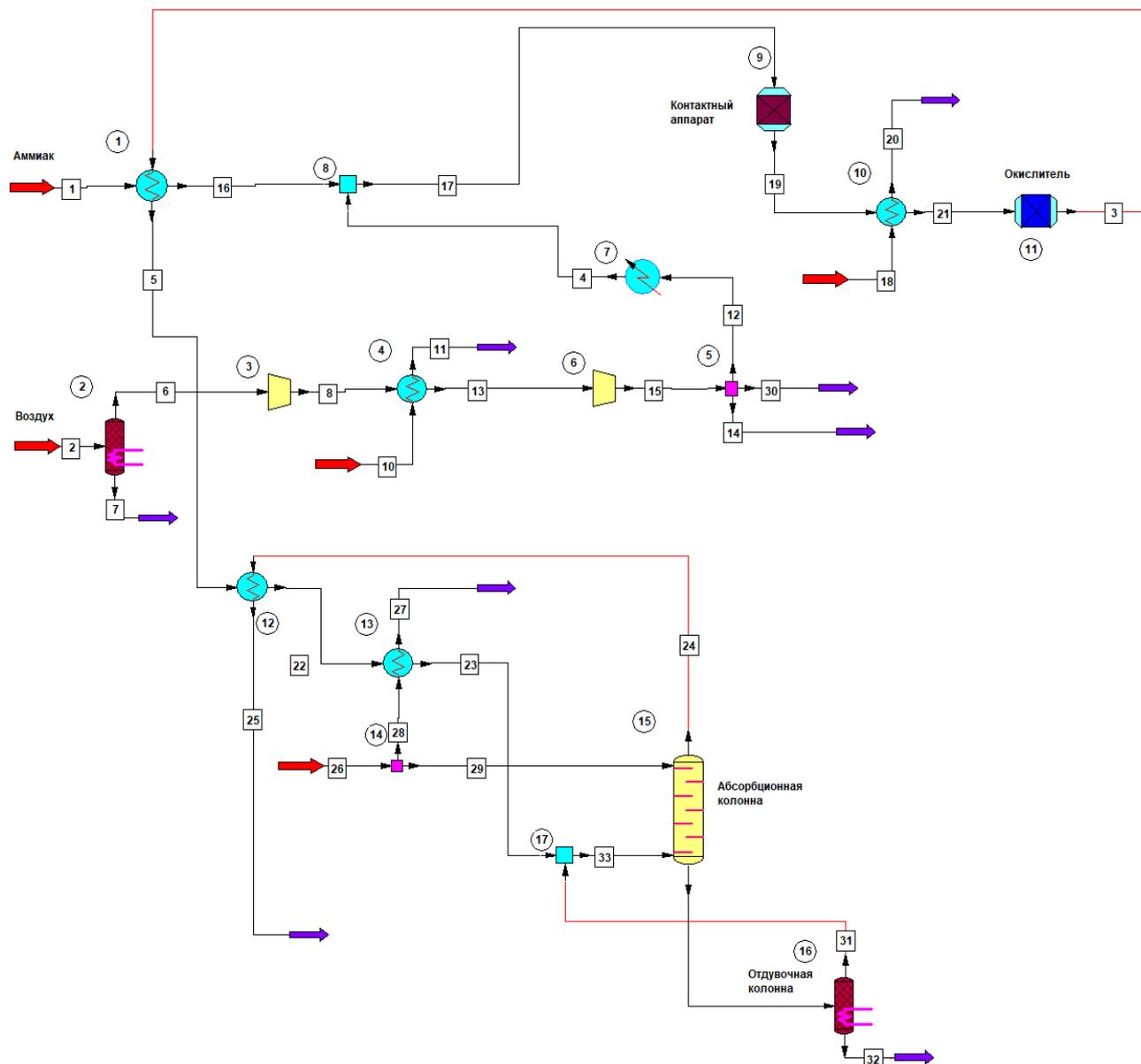


Рис.1 Технологическая схема получения слабой азотной кислоты, реализованная в среде комплекса программ ХЕМКАД. Обозначения: 1,4,7,10,13 – модули теплообменников, 3,6 модули компрессоров, 2,16 – модули сепараторов, 9 и 11 – модули химических реакторов, 15 – модуль абсорбционной колонны.

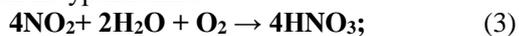
В реакторе окисления аммиака конверсия аммиака проводится при 800-900 С. В данном реакторе протекает реакция окисления аммиака в соответствии уравнению:



Затем нитрозные газы поступают в окислитель (рис 1, модуль 11) где монооксид азота окисляется до диоксида азота по уравнению реакции:



После процесса окисления газовая смесь нитрозных газов и водяных паров охлаждается в каскаде теплообменников (рис. 1, модули 1, 12 и 13) и поступает в абсорбционную колонну (рис. 1, модуль 15), где протекает абсорбция с химической реакцией по уравнению:



Абсорбент – разбавленная азотная кислота. Отходящие из абсорбционной колонны газы, содержащие оксида азота, направляются в узел

каталитической очистки. Азотная кислота, содержащая нитрозные газы направляется в отдувочную колонну (рис. 1, модуль 16) где протекает её очистка от растворённых нитрозных газов.

#### Описание хода моделирования технологической схемы получения слабой азотной кислоты из аммиака

Реактор окисления аммиака (контактный аппарат) моделируется модулем равновесного реактора посредством задания стехиометрических данных реакции (1) и степени конверсии базового реагента (степень конверсии аммиака – 100 %). Результаты компьютерного моделирования реактора окисления аммиака (контактного аппарата) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты компьютерного моделирования контактного аппарата

| Свойство потока                   | Входной поток контактного аппарата | Выходной поток контактного аппарата |
|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Температура; С                    | 250                                | 900                                 |
| Давление; бар                     | 4.5                                | 4.5                                 |
| Общий расход; т/час               | 1600                               | 1600                                |
| Массовая доля компонента; масс. % |                                    |                                     |
| <b>NH<sub>3</sub></b>             | 62.5                               | -                                   |
| <b>N<sub>2</sub></b>              | 72.92                              | 73.44                               |
| <b>O<sub>2</sub></b>              | 20.08                              | 6.73                                |
| <b>NO</b>                         | -                                  | 9.91                                |
| <b>H<sub>2</sub>O</b>             | -                                  | 9.91                                |

Реактор окисления монооксида азота (окислитель) моделируется модулем стехиометрического реактора посредством задания стехиометрических данных реакции (2) и степени конверсии базового реагента (степень конверсии монооксида азота – 100 %). Результаты компьютерного моделирования реактора окисления монооксида азота (окислителя) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты компьютерного моделирования реактора окисления монооксида азота

| Свойство потока                   | Входной поток контактного аппарата | Выходной поток контактного аппарата |
|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Температура; С                    | 400                                | 300                                 |
| Давление; бар                     | 4.5                                | 4.5                                 |
| Общий расход; т/час               | 1600                               | 1600                                |
| Массовая доля компонента; масс. % |                                    |                                     |
| <b>NH<sub>3</sub></b>             | -                                  | -                                   |
| <b>N<sub>2</sub></b>              | 73.44                              | 73.44                               |
| <b>O<sub>2</sub></b>              | 6.73                               | 1.44                                |
| <b>NO</b>                         | 9.91                               | -                                   |
| <b>NO<sub>2</sub></b>             | -                                  | 15.19                               |
| <b>H<sub>2</sub>O</b>             | 9.91                               | 9.91                                |

Абсорбционная колонна моделируется модулем строгого расчёта процесса абсорбции SCDS с использованием алгоритма Тиле-Геддеса [5]. Число тарелок – 20, № тарелки питания для потока абсорбента – 1, для потока питания – 20. Заданы

стехиометрические данные реакции (3). Степень конверсии базового реагента (диоксида азота) – 100%.

Для разработки компьютерной модели полной многостадийной крупнотоннажной технологической схемы производства азотной кислоты из аммиака использовался метод обеспечения сходимости рециклов – метод простых итераций. Также использовано методическое обеспечение блочного компьютерного моделирования крупнотоннажных, энерго- и ресурсоёмких химико-технологических систем, разработанное в работе [6].

#### Заключение

1. Разработаны и реализованы компьютерные модели аппаратов технологической схемы получения азотной кислоты.

2. Разработана компьютерная модель производства слабой азотной кислоты из аммиака.

3. Намечены пути модернизации данной технологической схемы.

*Авторы приносят искреннюю благодарность доктору технических наук, профессору Балояну Бабкену Мушеговичу за научно-методические консультации при проведении данной работы*

#### Список литературы

1. Бесков В. С. Общая химическая технология. М.: «Академкнига». 2005. 452 с.
2. Кафаров В.В. Принципы создания безотходных химических производств. М.: «Химия». 1982. 288 с.
3. Зиятдинов Н. Н. Моделирование и оптимизация химико-технологических систем // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 6. С. 613-617.
4. Гартман Т. Н., Советин Ф. С. Аналитический обзор современных пакетов моделирующих программ для компьютерного моделирования химико-технологических систем // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 11 (140). С. 117-120.
5. Гартман Т. Н., Клушин Д. В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М.: «Академкнига», 2008. 415 с.
6. Советин Ф.С., Гартман Т. Н., Шакина Э.А., Шумакова О. П., Царёва Е. В. Алгоритм разработки компьютерных моделей сложных химических производств с применением комплексов моделирующих программ // Химическая промышленность сегодня. № 2. 2018. С. 49-56.

УДК 621.357.7

Щербакова А.В., Алешина В.Х., Григорян Н.С.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТ МЕДНЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ НА БЛЕСК ПОКРЫТИЯ

Щербакова Анастасия Владимировна – студент 3-го курса бакалавриата кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; почта [nastyu909168@mail.ru](mailto:nastyu909168@mail.ru).

Алешина Венера Халитовна – ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Григорян Неля Сетраковна – к.х.н., профессор, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Настоящая работа посвящена изучению стадии гальванического меднения сквозных отверстий многослойных печатных плат. Металлизация отверстий является одной из определяющих качество конечного металлического покрытия стадий и требует высокотехнологичных электролитов и оборудования. Настоящее исследование посвящено разработке конкурентоспособного отечественного электролита меднения отверстий печатных плат и направлено на изучение влияния природы и концентрации органических добавок на блеск медного покрытия.*

*Ключевые слова: гальваническое меднение, печатные платы, металлизация сквозных отверстий, ингибирующая добавка, выравнивающая добавка, блескообразующая добавка.*

## INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ADDITIVES TO THE ELECTROLYTE OF COPPER-PLATED PRINTED BOARDS ON COATING SHINE

Shcherbakova A.V., Aleshina V.Kh., Grigoryan N.S.

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

*This work is devoted to the study of the stage of galvanic copper plating of through-holes in multilayer printed circuit boards. Hole plating is one of the stages that determine the quality of the final metal coating and requires high-tech electrolytes and equipment. The present study is devoted to the development of a competitive domestic electrolyte for copper plating of printed circuit board holes and is aimed at studying the effect of the nature and concentration of organic additives on the gloss of a copper coating.*

*Key words: galvanic copper plating, printed circuit board, metallization of through holes, inhibiting additive, leveling additive, glossforming additive.*

### Введение

Опережающие темпы развития электроники требуют высокой надежности печатных плат. Печатная плата представляет собой основание из диэлектрика с системой токопроводящих рисунков (ТПР), пазов, отверстий, на которую устанавливаются электронные компоненты (диоды, резисторы), благодаря которым обеспечивается ее коммутация с электронным изделием. ТПР располагаются на внешних сторонах платы и на поверхности внутренних слоев диэлектрика, электрическая связь между которыми осуществляется посредством металлизации сквозных отверстий.

Надежность и долговечность электронного изделия в значительной степени зависят от качества металлизации отверстий. Класс точности ПП возрастает с уменьшением диаметра отверстий и с увеличением толщины платы, значения аспектного отношения (диаметр/толщина) современных ПП достигают значений 0,125; 0,100; 0,083 и менее. Металлизация отверстий печатных плат с высоким значением аспектного отношения представляет сложную задачу и требует высокотехнологичных и

высокопроизводительных процессов гальванического меднения.

До настоящего времени российские производители печатных плат использовали для металлизации отверстий ПП импортные технологии, поскольку отечественные (ГОСТ 23770-79) не удовлетворяют современным требованиям, в частности по качеству осаждающихся покрытий, а также ресурсу и стабильности электролита.

Целью настоящего исследования является подбор оптимальных сочетаний и определение рабочих концентраций добавок в электролит меднения, при которых возможно получать покрытия, отвечающие современным требованиям по равномерности и блеску.

### Основная часть

В многостадийном производстве печатных плат одним из ключевых этапов является процесс гальванического меднения отверстий. В настоящее время для осуществления процесса электролитического меднения в отечественной промышленности используются щелочные (пирофосфатные, цианидные) и кислые (борфтористоводородные, сульфатные) электролиты.

Щелочные электролиты меднения обладают высокой рассеивающей способностью (РС) и позволяют получать покрытия с мелкозернистой структурой покрытия и хорошими механическими и электрическими характеристиками. Применение пирофосфатного электролита ограничено из-за включения фосфора в осадок, что приводит к повышению твердости и внутренних напряжений получаемого покрытия. Токсичность цианидных электролитов и сложность очистки сточных вод после его использования также ограничивает их применение в промышленных масштабах [1].

Кислые электролиты меднения, в отличие от щелочных, обладают невысокой рассеивающей способностью. Борфтористоводородные электролиты характеризуются стабильностью, плотной мелкокристаллической структурой осадка при высоких значениях плотности тока. Покрытия имеют более низкую, по сравнению с серноокислыми и цианидными электролитами, эластичность и прочность [1].

Сульфатный (серноокислый) электролит является наиболее простым, стабильным во времени, дает возможность получать мелкозернистые и эластичные покрытия. Именно поэтому в зарубежной практике используются такие электролиты. Однако, серноокислым электролитам присущи такие недостатки, как невысокая рассеивающая способность и низкая производительность [1]. Для получения равномерного медного покрытия в отверстиях и на поверхности ПП используют серноокислые электролиты меднения с добавлением одновременно нескольких видов добавок, которые в литературе условно подразделяют на ингибирующую, выравнивающую и блескообразующую (ускоряющую) [2-5].

На основании результатов ранее проведенных экспериментов, в качестве объекта исследований был выбран электролит состава (г/л):  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  100;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) 200;  $\text{NaCl}$  0,11  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,5.

Было исследовано влияние выравнивающих добавок Janus Green В (JGB, рис. 1) и Polyethylenimine (PEI, рис. 2) в сочетании с блескообразующей добавкой 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислоты (MPS) на блеск покрытий. Выравнивающие добавки исследовались в пределах концентраций 0,001-0,015 г/л, ускоряющая добавка – 0,001-0,1 г/л. В качестве ингибирующей добавки был выбран полиэтиленгликоль (ПЭГ) концентрацией 1 г/л. Осаждение покрытий проводилось при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> при перемешивании электролита на магнитной мешалке со скоростью 750 об/мин.

Блеск медного покрытия измерялся с помощью блескомера «Elcometer 480». Для численной оценки величины блеска использовалась шкала GU (Gloss Unit). Текущие стандарты определяют контрольные точки 0 GU и 1000 GU (угол определения блеска 60°). При этом значению 0 GU соответствует матовая поверхность с нулевым отражением, а максимальному значению GU соответствует чёрная

глянцевая поверхность. Угол 60° является наиболее универсальным, поэтому в данной работе блеск измерялся под этим углом [6]. Измерение блеска каждого образца проводилось не менее 5 раз.

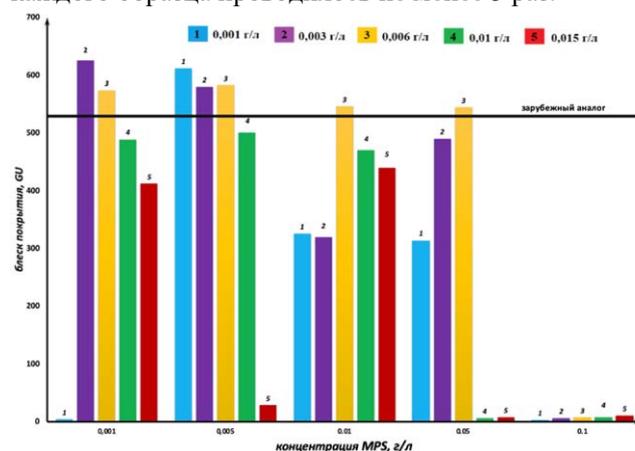


Рис. 1. Зависимость блеска покрытия от концентрации блескообразователя (MPS) и выравнивателя (JGB)

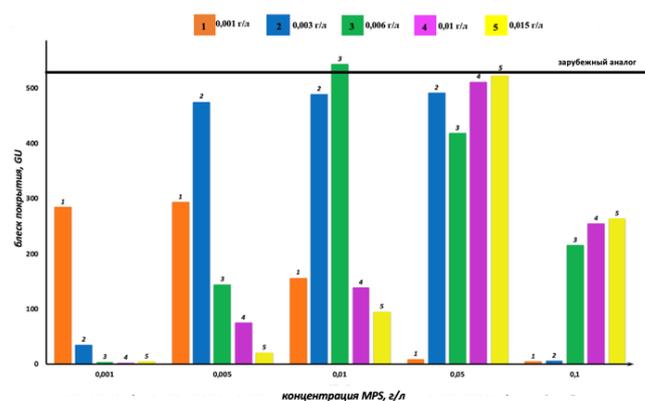


Рис. 2. Зависимость блеска покрытия от концентрации блескообразователя (MPS) и выравнивателя (PEI)

По результатам эксперимента определен диапазон оптимальных концентраций добавок для получения блестящего покрытия: MPS 0,001-0,005 г/л и JGB 0,003-0,006 г/л.

Также было показано, что снижение цепи длины ПЭГ (менее 1000) и концентрации (ниже 1 г/л) приводит к ухудшению величины блеска покрытий (рис. 3).

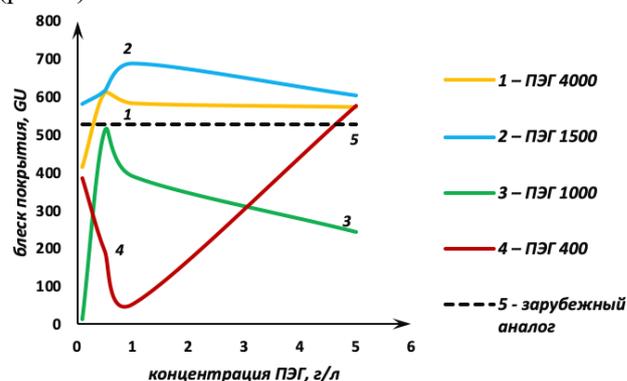


Рис. 3. Зависимость величины блеска покрытия от длины цепи и концентрации ПЭГ при JGB 0,006 г/л и MPS 0,005 г/л

### Заключение

Установлено, что оптимальными являются следующие сочетания и концентрации ингибирующих, выравнивающих и блескообразующих добавок: ПЭГ 4000 1 г/л (ПЭГ 1500 1 г/л), JGB 0,003-0,006 г/л, MPS 0,001-0,005 г/л, позволяющие получать блестящие покрытия (580-690 GU), не уступающие зарубежному аналогу (530 GU).

*«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта ВИГ-2022-015».*

### Список литературы

1. Брусницына Л.Ф., Степановских Е.И. Технология изготовления печатных плат. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. 200с.
2. Method of electroplating uniform copper layer on the edge and walls of though boles of a substrate: pat. EP

2465976 Al. Germany. Заявл. 13.12.2011; опубл. 20.06.2012.

3. Electrolytic copper plating bath composition and a method for their use: pat. WO 2016/169952 Al. Germany. Заявл. 20.04.2016; опубл. 27.10.2016.

4. Chong Wand, Jinqiu Zhang, Peixia Yang, Maozhong An. Electrochemical behaviors of Janus Green B in through-hole copper electroplating: An insight by experiment and density functional theory calculating using SafraninT as a comparison // *Electrochimica Acta*, 2013. Vol. 92. P. 356-364.

5. Tzu-Chi Chen, Yao-Lin Tsay, Chia FuHsu, Wei-Ping Dow et. al. Effects of Brighteners in a Copper Plating Bath on Throwing Power and Thermal Reliability of Plated Through Holes // *Electrichimica Acta*, 2016. Vol. 212. P. 572-582.

6. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Смирнов К.Н. Методы контроля и испытания электрохимических и конверсионных покрытий: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 212 с.

УДК 66.048.3:004.942

Богомолова Д. Д., Советин Ф. С., Чуднова Т. А., Гартман Т. Н., Панкрушина А. В.

## РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЕРЫ

Богомолова Диана Дмитриевна – студент-дипломник кафедры новых материалов и технологий филиала «Угреша»; di.bog010@gmail.com

Чуднова Татьяна Анатольевна – кандидат технических наук, доцент, исполняющая обязанности ректора филиала «Угреша»; violatan@yandex.ru;

ГБОУ МО «Государственный университет Дубна», филиал «Угреша», Россия, МО, г. Дзержинский, 140090, ул. Акад. Жукова, дом 24

Советин Филипп Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; fsovetin@inbox.lv;

Гартман Томаш Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой информатики и компьютерного проектирования; tngartman@gmail.com;

Панкрушина Алла Вадимовна – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; avpankrushina@gmail.com;

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

*В настоящей работе разработана и реализована компьютерная модель технологической схемы получения серной кислоты из серы. Рассчитаны аппараты технологической линии и сама технологическая схема. Намечены пути реконструкции и модернизации данного производства.*

*Ключевые слова: серная кислота, реактор, технология, абсорбция, колонна, теплообменник*

## DEVELOPMENT OF THE COMPUTER MODEL OF THE PRODUCTION OF SULFURIC ACID FROM SULFUR

Bogomolova D. D.<sup>1</sup>, Sovetin F.S.<sup>2</sup>, Chudnova T. A.<sup>1</sup>, Gartman T.N.<sup>2</sup>, Pankrushina A.V.<sup>2</sup><sup>1</sup> State University Dubna, Filial Ugresha<sup>2</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*In this article, the computer model of a technological line of the production of sulfuric acid was developed and realized. The technological line and the complete production were calculated. The reconstruction and modernization paths of this production are outlined.*

*Key words: sulfuric acid, reactor, technology, absorption, column, heat exchanger*

**Введение**

Серная кислота является важнейшим многотоннажным продуктом химической промышленности России. Также имеет широкое потребление различными химическими предприятиями. Производится из серного колчедана, из серы, из сероводорода и из отходящих газов цветной металлургии. Используется в производстве минеральных удобрений, взрывчатых веществ, красителей, лекарственных препаратов и др. [1].

Рост производства серной кислоты связан с разработкой и внедрением в эксплуатацию агрегатов больших единичных мощностей, а также разработкой высокоинтенсивных процессов [1-2].

Проведение модернизации и реконструкции технологических схем получения серной кислоты с позиций энерго- и ресурсосбережения не представляется возможным без использования современных комплексов проблемно-ориентированных программ, позволяющих создавать компьютерные модели технологических схем, создавать так называемые «виртуальные» производства. Кроме того, применение современных комплексов программ позволяет без значительных материальных и

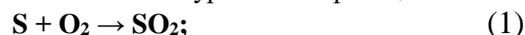
временных затрат проводить вычислительные эксперименты на моделях химических производств в целом [3-5].

**Описание технологической схемы получения серной кислоты из серы как объекта компьютерного моделирования**

Технологическая схема производства как объекта компьютерного моделирования заимствована из [2]. Технологическая схема производства серной кислоты, реализованная в среде комплекса программ ХЕМКАД изображена на рис. 1.

Сера направляется в аппарат для плавления (рис. 1, модуль 1), затем в печь для сжигания серы (рис. 1, модуль 2), куда также подаётся воздух.

В печи сжигания серы процесс проводится при 1000 С в соответствии уравнению реакции:



Далее смесь направляется в контактный аппарат (рис. 1, модуль 5), где проводится окисление диоксида серы в триоксид серы по уравнению реакции (процесс проводится при температуре, равной 300 С, на катализаторе):



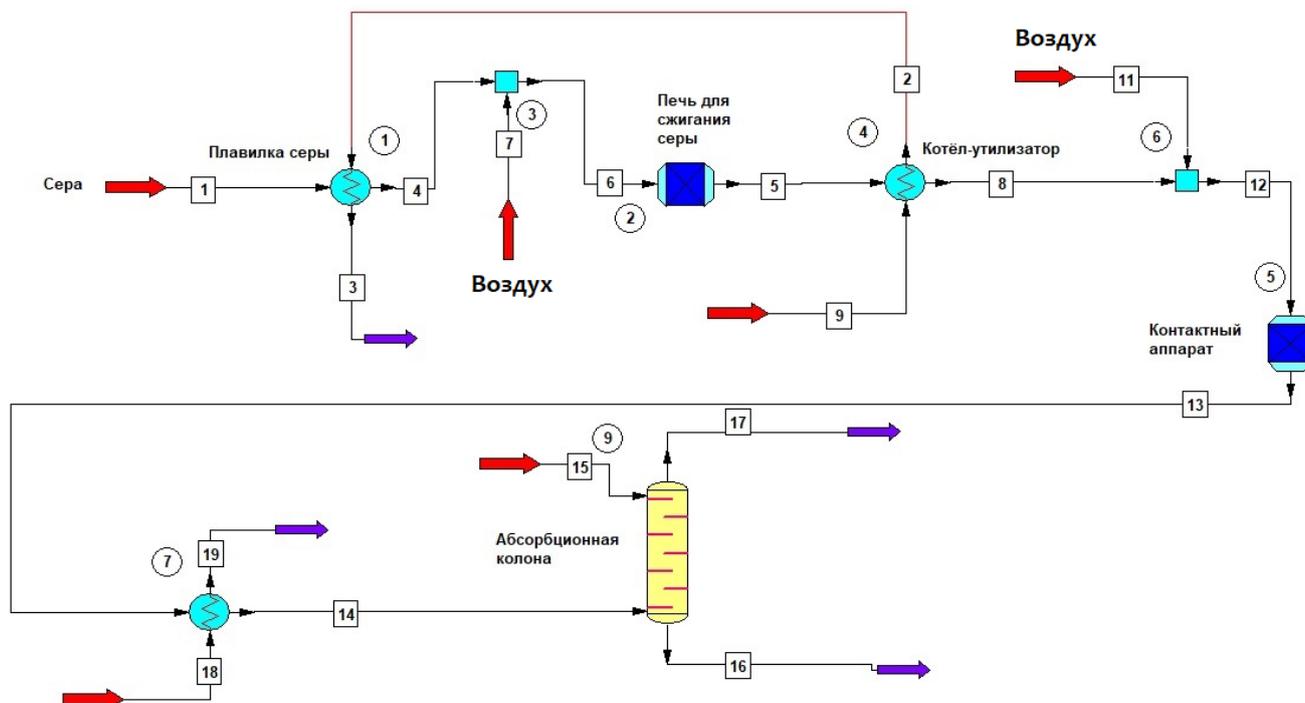


Рис.1 Технологическая схема производства серной кислоты из серы, реализованная в среде комплекса программ ХЕМКАД. Обозначения: 1,4,7– модули теплообменников, 2 и 5 – модули химических реакторов, 9 – модуль абсорбционной колонны.

После контактного аппарата газовая смесь охлаждается в теплообменнике (рис. 1, модуль 7) и далее направляется в абсорбционную колонну (рис 1, модуль 9), где протекает абсорбция с химической реакцией по уравнению:



Абсорбент – 98 масс. % серная кислота. При такой концентрации серной кислоты в абсорбенте на выходе из абсорбционной колонны получается моногидрат.

#### Описание хода моделирования технологической схемы получения серной кислоты из серы

Печь для сжигания серы моделируется модулем стехиометрического реактора посредством задания стехиометрических данных реакции (1) и степени конверсии базового реагента (степень конверсии серы – 100 %). Результаты компьютерного моделирования печи для сжигания серы приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты компьютерного моделирования печи для сжигания серы

| Свойство потока                  | Входной поток контактного аппарата | Выходной поток контактного аппарата |
|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Температура; С                   | 268                                | 1000                                |
| Давление; бар                    | 5                                  | 5                                   |
| Общий расход; кг/час             | 69625                              | 69625                               |
| Массовая доля компонента; масс.% |                                    |                                     |
| <b>S</b>                         | 13.79                              | -                                   |
| <b>O<sub>2</sub></b>             | 13.79                              | -                                   |
| <b>SO<sub>2</sub></b>            | -                                  | 27.55                               |
| <b>N<sub>2</sub></b>             | 72.42                              | 72.45                               |

Реактор окисления диоксида серы (контактный аппарат) моделируется модулем стехиометрического реактора посредством задания стехиометрических данных реакции (2) и степени конверсии базового реагента (степень конверсии диоксида серы – 100 %). Результаты компьютерного моделирования контактного аппарата приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты компьютерного моделирования контактного аппарата

| Свойство потока                  | Входной поток контактного аппарата | Выходной поток контактного аппарата |
|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Температура; С                   | 224                                | 300                                 |
| Давление; бар                    | 2                                  | 2                                   |
| Общий расход; кг/час             | 92636                              | 92636                               |
| Массовая доля компонента; масс.% |                                    |                                     |
| <b>O<sub>2</sub></b>             | 5.21                               | -                                   |
| <b>SO<sub>2</sub></b>            | 20.71                              | -                                   |
| <b>SO<sub>3</sub></b>            | -                                  | 25.88                               |
| <b>N<sub>2</sub></b>             | 74.08                              | 74.12                               |

Абсорбционная колонна моделируется модулем строгого расчёта процесса абсорбции SCDS с использованием алгоритма Тиле-Геддеса [5]. Число тарелок – 20, № тарелки питания для потока абсорбента – 1, для потока питания – 20. Заданы стехиометрические данные реакции (3). Степень конверсии базового реагента (триоксида серы) – 100%. Результаты компьютерного моделирования абсорбционной колонны представлены в табл. 3.

Таблица 2. Результаты компьютерного моделирования абсорбционной колонны

| Свойство потока                    | Входные потоки абсорбера |                  | Выходные потоки абсорбера |              |
|------------------------------------|--------------------------|------------------|---------------------------|--------------|
|                                    | Поток питания            | Поток абсорбента | Газовый поток             | Жидкий поток |
| Температура; С                     | 25                       | 20               | 20                        | 62           |
| Давление; бар                      | 2                        | 2                | 2                         | 2            |
| Общий расход; кг/час               | 92636                    | 500000           | 68660                     | 523976       |
| Массовая доля компонента; масс. %  |                          |                  |                           |              |
| <b>O<sub>2</sub></b>               | -                        | -                | -                         | -            |
| <b>SO<sub>2</sub></b>              | -                        | -                | -                         | -            |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 25.88                    | -                | -                         | -            |
| <b>N<sub>2</sub></b>               | 74.12                    | -                | 100                       | -            |
| <b>H<sub>2</sub>O</b>              | -                        | 0.02             | -                         | -            |
| <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> | -                        | 0.98             | -                         | 100          |

Для разработки компьютерной модели полной многостадийной крупнотоннажной технологической схемы производства серной кислоты из серы использовался метод обеспечения сходимости рециклов – метод простых итераций [7]. Также использовано методическое обеспечение для решения задач блочного компьютерного моделирования крупнотоннажных, энерго- и ресурсоёмких химико-технологических систем, разработанное в работах [8-9].

#### Заключение

1. Разработаны и реализованы компьютерные модели аппаратов технологической схемы получения серной кислоты из серы.

2. Разработана компьютерная модель производства серной кислоты.

3. Намечены пути модернизации данной технологической схемы.

*Авторы приносят искреннюю благодарность доктору технических наук, профессору Балояну Бабкену Мушеговичу за научно-методические консультации при проведении данной работы*

#### Список литературы

1. Заболотная Н. В. Общая химическая технология «Производство серной кислоты. Компьютерное моделирование». Оренбург: ОГУ, 2010. 46 с.

2. Кафаров В.В. Принципы создания безотходных химических производств. М.: «Химия». 1982. 288 с.

3. Кулов Н. Н. Гордеев Л. С. Математическое моделирование в химической технологии и

биотехнологии // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48. № 3. С. 243-248.

4. Зиятдинов Н. Н. Моделирование и оптимизация химико-технологических систем // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 6. С. 613-617.

5. Гартман Т. Н., Советин Ф. С. Аналитический обзор современных пакетов моделирующих программ для компьютерного моделирования химико-технологических систем // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 11 (140). С. 117-120.

6. Гартман Т. Н., Клушин Д. В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М: «Академкнига», 2008. 415 с.

7. Дворецкий С. И., Кормильцин Г. С., Калинин В. Ф. Основы проектирования химических производств. М.: «Машиностроение-1». 2005. 280 с.

8. Советин Ф.С., Гартман Т. Н., Шакина Э.А., Шумакова О. П., Царёва Е. В. Алгоритм разработки компьютерных моделей сложных химических производств с применением комплексов моделирующих программ // Химическая промышленность сегодня. № 2. 2018. С. 49-56.

9. Советин Ф. С. Разработка и применение методического обеспечения блочного компьютерного моделирования энергоресурсоёмких химико-технологических систем с применением инструментальных комплексов программ. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 05.13.18 и 05.17.08. М. РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2011.

УДК 544.6.018.4

Холодкова А.Г., Серов А.Н., Ваграмян Т.А.

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СОВМЕСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ БЕСЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Холодкова Анна Григорьевна, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Серов Александр Николаевич, кандидат химических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Табакаева Мария Андреевна, бакалавр кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Порошин Александр Александрович, магистр кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Мнусская площадь, дом 9.

*В данной работе изучено влияние органических добавок (полиэтиленгликолей с различной молекулярной массой) на качество покрытий медь-цинк.**Ключевые слова: щелочные электролиты латунирования, органические добавки, полиэтиленгликоль***THE EFFECT OF ORGANIC ADDITIVES ON THE CO-DEPOSITION OF COPPER AND ZINC FROM ALKALINE CYANIDE-FREE ELECTROLYTES**

Kholodkova A.G., Serov A.N., Tabakaeva M.A., Poroshin A.A., Vagramyan T.A.

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

*The thesis describes the influence of organic additives (polyethylene glycols with different molecular weights) on the quality of copper-zinc coatings**Key words: alkaline brass plating, organic additives, polyethylene glycol***Введение**

Для электрохимического осаждения сплава необходимым условием является равенство потенциалов металлов, входящих в состав сплава.

Известно, что значительное влияние на катодную поляризацию оказывают поверхностно-активные вещества. Органические добавки могут оказывать положительное влияние на качество и состав получаемых покрытий, замедляя разряд более электроположительного металла, не оказывая влияния на менее электроположительный [1].

В данной работе предпринята попытка улучшения качества покрытия, получаемого из разработанного ранее щелочного бесцианистого электролита медь-цинк [2].

**Экспериментальная часть**

Ранее был предложен электролит латунирования, содержащий 0,05 М  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,05 М  $\text{Zn}^{2+}$ , 0,4 М оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) [2]. Электролит позволяет получать покрытия сплавом

медь-цинк, содержащие 20–40% цинка в диапазоне плотностей тока 0,5–2 А/дм<sup>2</sup>. С целью дальнейшего совершенствования электролита было исследовано влияние органических добавок на качество и состав осаждающихся покрытий. Состав исследованных растворов приведен в табл.1. Электроосаждение проводилось при механическом перемешивании. Температура во всех экспериментах составляла 20<sup>0</sup>С.

Из представленных данных (рис. 1–4) видно, что существенного влияния добавки ПЭГ с различной молекулярной массой на состав покрытия не оказывают. Однако в случае введения в электролит 0,01 г/л ПЭГ 1500 (рис.3, кр.3) наблюдается стабилизация состава осаждающегося сплава в области высоких плотностей тока. В присутствии ПЭГ 4000 также наблюдается область, в которой состав сплава мало зависит от катодной плотности тока (рис.4, кр.4), однако, качество формирующихся покрытий было хуже, чем в электролите без использования ПЭГ.

Таблица 1. Состав исследуемых электролитов медь-цинк

| №  | $\text{Cu}^{2+}$ ,<br>моль/л | $\text{Zn}^{2+}$ ,<br>моль/л | ОЭДФ,<br>моль/л | ПЭГ 400,<br>г/л | ПЭГ 1000,<br>г/л | ПЭГ 1500,<br>г/л | ПЭГ 1000,<br>г/л |
|----|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| 1  | 0,05                         | 0,05                         | 0,4             | 0,001           | -                | -                | -                |
| 2  |                              |                              |                 | 0,01            | -                | -                | -                |
| 3  |                              |                              |                 | 0,05            | -                | -                | -                |
| 4  |                              |                              |                 | -               | 0,001            | -                | -                |
| 5  |                              |                              |                 | -               | 0,01             | -                | -                |
| 6  |                              |                              |                 | -               | 0,05             | -                | -                |
| 7  |                              |                              |                 | -               | -                | 0,001            | -                |
| 8  |                              |                              |                 | -               | -                | 0,01             | -                |
| 9  |                              |                              |                 | -               | -                | 0,05             | -                |
| 10 |                              |                              |                 | -               | -                | -                | 0,001            |
| 11 |                              |                              |                 | -               | -                | -                | 0,01             |
| 12 |                              |                              |                 | -               | -                | -                | 0,05             |

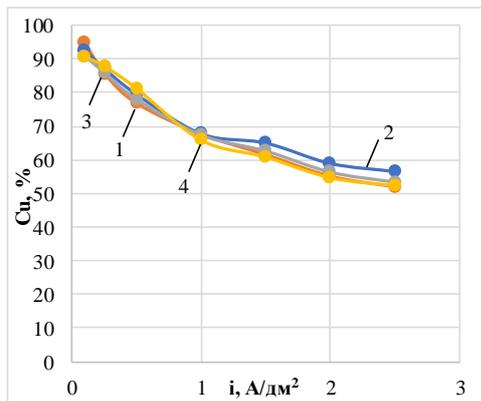


Рис.1 Зависимость состава сплава от катодной плотности тока  
 0,05 М  $Cu^{2+}$ ; 0,05 М  $Zn^{2+}$ ; 0,4 М ОЭДФ;  
 рН 14; перемешивание; 20 °С;  
 1 – ПЭГ 400 – 0 г/л; 2 – ПЭГ 400 – 0,001 г/л;  
 3 – ПЭГ 400 – 0,01 г/л; 4 – ПЭГ 400 – 0,05 г/л

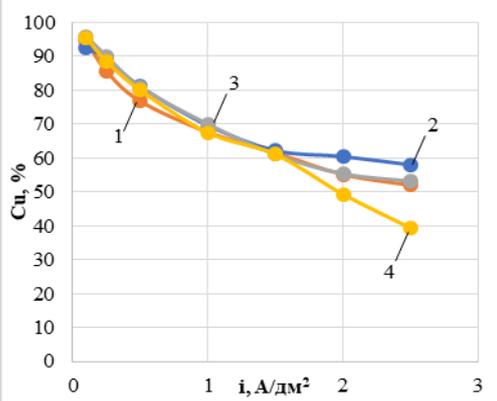


Рис.2 Зависимость состава сплава от катодной плотности тока  
 0,05 М  $Cu^{2+}$ ; 0,05 М  $Zn^{2+}$ ; 0,4 М ОЭДФ;  
 рН 14; перемешивание; 20 °С;  
 1 – ПЭГ 1000 – 0 г/л; 2 – ПЭГ 1000 – 0,001 г/л;  
 3 – ПЭГ 1000 – 0,01 г/л; 4 – ПЭГ 1000 – 0,05 г/л

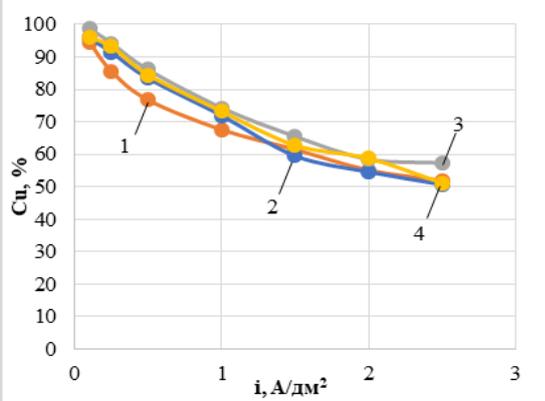


Рис.3 Зависимость состава сплава от катодной плотности тока  
 0,05 М  $Cu^{2+}$ ; 0,05 М  $Zn^{2+}$ ; 0,4 М ОЭДФ;  
 рН 14; перемешивание; 20 °С;  
 1 – ПЭГ 1500 – 0 г/л; 2 – ПЭГ 1500 – 0,001 г/л;  
 3 – ПЭГ 1500 – 0,01 г/л; 4 – ПЭГ 1500 – 0,05 г/л

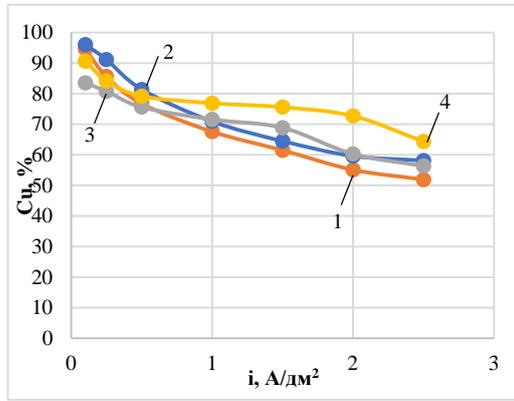


Рис.4 Зависимость состава сплава от катодной плотности тока  
 0,05 М  $Cu^{2+}$ ; 0,05 М  $Zn^{2+}$ ; 0,4 М ОЭДФ;  
 рН 14; перемешивание; 20 °С;  
 1 – ПЭГ 4000 – 0 г/л; 2 – ПЭГ 4000 – 0,001 г/л;  
 3 – ПЭГ 4000 – 0,01 г/л; 4 – ПЭГ 4000 – 0,05 г/л

На основании полученных результатов для дальнейших исследований был выбран электролит, содержащий 0,05 М  $Cu^{2+}$ , 0,05 М  $Zn^{2+}$ , 0,4 М ОЭДФ, ПЭГ 1500 0,01 г/л. Выбранный электролит модифицировался добавкой  $Ni^{2+}$  с целью определения совместного влияния ПЭГ 1500 и  $Ni^{2+}$  на качество и состав получаемого сплава. Как видно из представленных результатов (рис. 5, кривая 3), совместное влияние органической добавки и  $Ni^{2+}$  существенно снижает зависимость состава сплава от катодной плотности тока, позволяя осаждать покрытия, содержащие в своем составе 20-30% цинка в интервале 0,5-3,0 А/дм<sup>2</sup>. Внешний вид покрытий, получаемых при разных плотностях тока, представлен на рисунке 6. Во всем изученном диапазоне плотностей тока осаждаются гладкие, компактные, прочно сцепленные со стальной основой латунные покрытия. Тем не менее светло-золотистые покрытия удается получить только в диапазоне 0,5-1,5 А/дм<sup>2</sup>. При более высоких плотностях тока осаждаются покрытия более темных

тонов, однако, сохраняется желтый цвет, характерный для латуней с содержанием цинка от 20 до 40%.

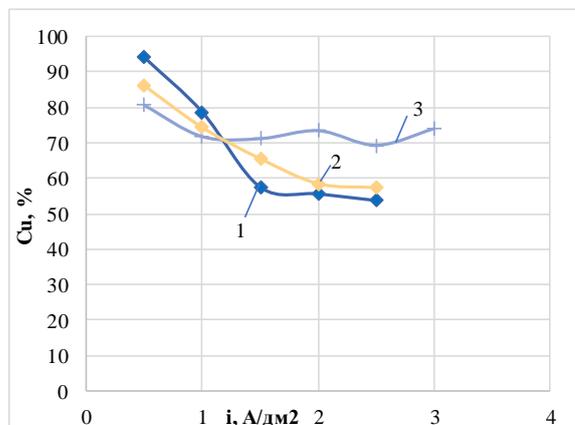


Рис.5 Зависимость состава сплава от катодной плотности тока  
 0,05 М  $Cu^{2+}$ ; 0,05 М  $Zn^{2+}$ ; 0,4 М ОЭДФ; рН 14;  
 перемешивание; 200С; 1 – ПЭГ 1500 – 0 г/л,  $Ni^{2+}$  – 0,1 г/л;  
 2 – ПЭГ 1500 – 0,01 г/л,  $Ni^{2+}$  – 0 г/л;  
 3 – ПЭГ 1500 – 0,01 г/л,  $Ni^{2+}$  – 0,1 г/л

| Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>   |   |   |   |  |   |
|---|---|---|---|--|---|
| 0,5   | 1,0   | 1,5   | 2,0   | 2,5  | 3,0   |
|  |  |  |  |  |  |

Рис. 6 Внешний вид покрытий, полученных электроосаждением  
 1 – 0,05 М  $Cu^{2+}$ , 0,05 М  $Zn^{2+}$ , 0,04 М ОЭДФ, 0,01 г/л ПЭГ 1500, 0,1 г/л  $Ni^{2+}$

### Заключение

Показана принципиальная возможность получения латунных покрытий постоянного состава (20–30% цинка в составе) в диапазоне плотностей тока 0,5–3,0 А/дм<sup>2</sup>. Установлено положительное влияние добавок ПЭГ-1500 и ионов никеля на диапазон осаждения покрытий латунью.

### Список литературы

1. А. Т. Ваграмян. Закономерности совместного восстановления ионов металлов. – Электролитическое осаждение сплавов./под ред. Аверкин В.А. 1961
2. Холодкова А.Г., Серов А.Н., Ваграмян Т.А. Электролит для получения покрытий желтой латунью, Инновационные материалы и технологии – 2022

УДК 66.048.3:004.942

Ефимов И. С., Советин Ф. С., Чуднова Т. А., Гартман Т. Н., Панкрушина А. В.

## РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМИДА ТЕХНОЛОГИЯ СТАМИКАРБОН

Ефимов Иван Сергеевич – студент-дипломник кафедры новых материалов и технологий филиала «Угреша»; Чуднова Татьяна Анатольевна – кандидат технических наук, доцент, исполняющая обязанности ректора филиала «Угреша»; violatan@yandex.ru;

ГБОУ МО «Государственный университет Дубна», филиал «Угреша», Россия, МО, г. Дзержинский, 140090, ул. Акад. Жукова, дом 24

Советин Филипп Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; fsovetin@inbox.lv;

Гартман Томаш Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой информатики и компьютерного проектирования; tngartman@gmail.com;

Панкрушина Алла Вадимовна – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; avpankrushina@gmail.com;

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

*В настоящей работе разработана и реализована компьютерная модель технологической схемы получения карбамида (технология Стамикарбон). Рассчитаны аппараты технологической линии и сама технологическая схема. Намечены пути реконструкции и модернизации данного производства.*

*Ключевые слова: карбамид, реактор, технология, ректификация, колонна, насос*

### DEVELOPMENT OF THE COMPUTER MODEL OF THE PRODUCTION OF CARBAMIDE STAMICARBON TECHNOLOGY

Efimov I. S.<sup>1</sup>, Sovetin F.S.<sup>2</sup>, Chudnova T. A.<sup>1</sup>, Gartman T.N.<sup>2</sup>, Pankrushina A.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> State University Dubna, Filial Ugresha

<sup>2</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*In this article, the computer model of a technological line of the production of carbamide was developed and realized. The technological line and the complete production were calculated. The reconstruction and modernization paths of this production are outlined.*

*Key words: carbamide, reactor, technology, distillation, column, pump*

#### Введение

Карбамид является высококонцентрированным азотным удобрением и в сравнении с другими азотными удобрениями содержит наибольшее количество азота. Объем производства карбамида увеличивается в результате расширения и усовершенствования действующих цехов и ввода в эксплуатацию новых установок, разработки новых технологических схем, обеспечивающих повышение эффективности технологических процессов и охрану окружающей среды [1]. Карбамид также используется в производстве лекарственных препаратов и т.д.

Рост производства карбамида связан с разработкой и внедрением в эксплуатацию агрегатов больших единичных мощностей, а также разработкой высокоинтенсивных процессов [1-2].

Проведение модернизации и реконструкции технологических схем и разработок новых, с позиции энерго- и ресурсосбережения не представляется возможным без применения современных комплексов проблемно-ориентированных программ, позволяющих создавать компьютерные модели технологических схем, создавать так называемые «виртуальные» производства. Кроме того, применение современных комплексов программ позволяет без значительных материальных и

временных затрат проводить вычислительные эксперименты на моделях химических производств в целом [3-6].

#### Описание технологической схемы получения карбамида как объекта компьютерного моделирования

Технологическая схема производства карбамида как объекта компьютерного моделирования заимствована из [3]. Технологическая схема производства карбамида по технологии Стамикарбон, реализованная в среде комплекса программ ХЕМКАД изображена на рис. 1.

Аммиак и диоксид углерода направляются в реактор синтеза карбамида (рис. 1, модуль 1), где протекает химическая реакция в соответствии уравнению (процесс проводится при 150 С и давлении – 500 бар):



Далее реакционная масса направляется в две последовательно связанные ректификационные колонны. В первой ректификационной колонне (рис. 1, модуль 6) отделяется аммиак. Кубовый остаток первой колонны направляется во вторую колонну (рис. 1, модуль 8), а которой разделяются карбамид и вода

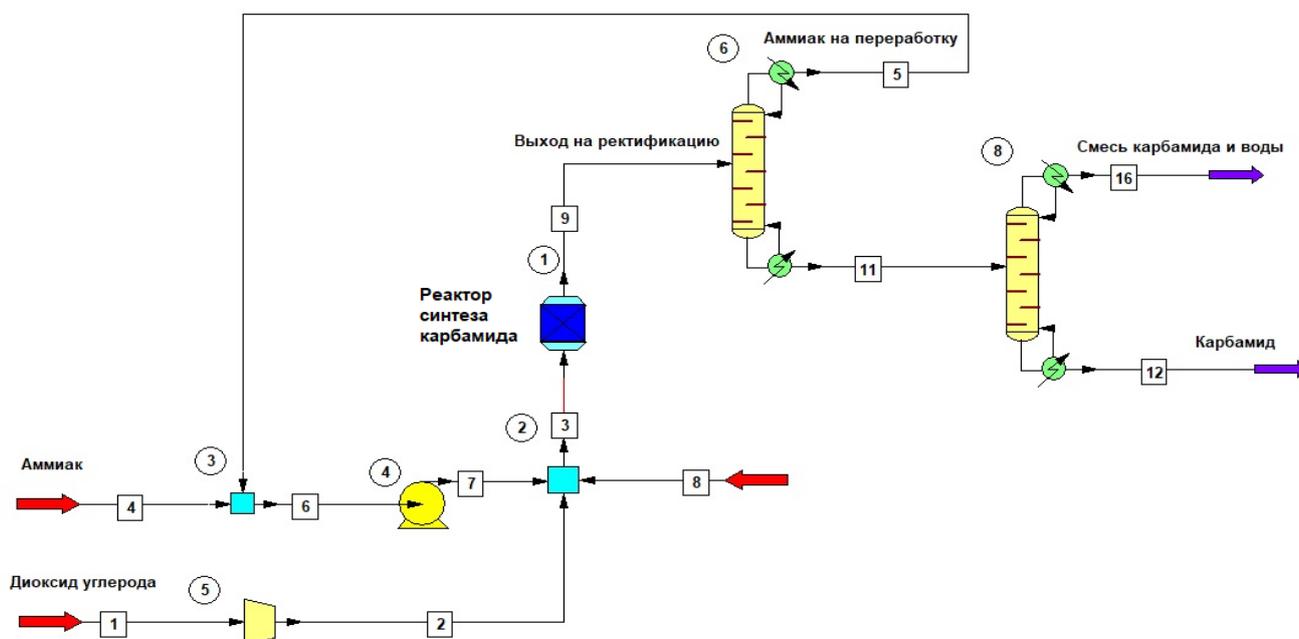


Рис.1 Технологическая схема производства карбамида (технология Стамикарбон), реализованная в среде комплекса программ ХЕМКАД. Обозначения: 1 – модуль химического реактора, 4 – модуль насоса, 5 – модуль компрессора, 6 и 8 – модули ректификационных колонн.

#### Описание хода моделирования технологической схемы получения серной кислоты из серы

Реактор синтеза карбамида моделируется модулем стехиометрического реактора посредством задания стехиометрических данных реакции (1) и степени конверсии базового реагента (степень конверсии диоксида углерода – 100 %). Результаты компьютерного моделирования реактора синтеза карбамида представлены в таблице 1.

**Первая ректификационная колонна** моделируется модулем строгого расчёта процесса ректификации SCDS с использованием алгоритма метода Тиле-Геддеса [7]. Число тарелок – 20, № тарелки питания для потока – 10. Давление на верху колонны – 15 бар. Массовый расход дистиллята – 52000 кг/час, паровое число – 5. Результаты компьютерного моделирования первой ректификационной колонны представлены в табл. 2.

**Вторая ректификационная колонна** моделируется модулем строгого расчёта процесса ректификации SCDS с использованием алгоритма метода Тиле-Геддеса. Число тарелок – 20, № тарелки

питания для потока – 10. Давление на верху колонны – 15 бар. Массовый расход дистиллята – 34500 кг/час, паровое число – 7. Результаты компьютерного моделирования второй ректификационной колонны представлены в табл. 3.

Таблица 1. Результаты компьютерного моделирования реактора синтеза карбамида

| Свойство потока                         | Входной поток контактного аппарата | Выходной поток контактного аппарата |
|---|------------------------------------|-------------------------------------|
| Температура; С                          | 86                                 | 150                                 |
| Давление; бар                           | 500                                | 500                                 |
| Общий расход; кг/час                    | 130165                             | 130165                              |
| Массовая доля компонента; масс. %       |                                    |                                     |
| <b>NH<sub>3</sub></b>                   | 65.98                              | 39.81                               |
| <b>CO<sub>2</sub></b>                   | 33.81                              | -                                   |
| <b>H<sub>2</sub>N-CO-NH<sub>2</sub></b> | -                                  | 46.13                               |
| <b>H<sub>2</sub>O;</b>                  | 0.21                               | 14.04                               |

Таблица 2. Результаты компьютерного моделирования первой ректификационной колонны

| Свойство потока                         | Поток питания | Выходные потоки ректификационной колонны |                 |
|---|---------------|--|-----------------|
|   |               | Дистиллят                                | Кубовый остаток |
| Температура; С                          | 150           | 38                                       | 182             |
| Давление; бар                           | 500           | 15                                       | 15              |
| Общий расход; кг/час                    | 130165        | 52000                                    | 78165           |
| Массовая доля компонента; масс. %       |               |  |                 |
| <b>NH<sub>3</sub></b>                   | 39.81         | 99.49                                    | 0.12            |
| <b>CO<sub>2</sub></b>                   | -             | -  |                 |
| <b>H<sub>2</sub>N-CO-NH<sub>2</sub></b> | 46.13         | -  | 76.83           |
| <b>H<sub>2</sub>O;</b>                  | 14.04         | 0.51                                     | 23.05           |
| Диаметр колонны; м                      |               | 5  |                 |
| Высота колонны; м                       |               | 10                                       |                 |

Таблица 3. Результаты компьютерного моделирования второй ректификационной колонны

| Свойство потока                         | Поток питания | Выходные потоки ректификационной колонны |                 |
|---|---------------|--|-----------------|
|   |               | Дистиллят                                | Кубовый остаток |
| Температура; С                          | 182           | 182                                      | 255             |
| Давление; бар                           | 15            | 15                                       | 15              |
| Общий расход; кг/час                    | 78165         | 34500                                    | 43665           |
| Массовая доля компонента; масс. %       |               |  |                 |
| <b>NH<sub>3</sub></b>                   | 0.12          | 0.27                                     | -               |
| <b>CO<sub>2</sub></b>                   |               | -  | -               |
| <b>H<sub>2</sub>N-CO-NH<sub>2</sub></b> | 76.83         | 47.51                                    | 100             |
| <b>H<sub>2</sub>O;</b>                  | 23.05         | 52.22                                    | -               |
| Диаметр колонны; м                      | 5             |  |                 |
| Высота колонны; м                       | 10            |  |                 |

Для разработки компьютерной модели полной многостадийной крупнотоннажной технологической схемы производства карбамида использовался метод обеспечения сходимости рециклов – метод простых итераций [8]. Также использовано методическое обеспечение для решения задач блочного компьютерного моделирования крупнотоннажных, энерго- и ресурсоёмких химико-технологических систем, разработанное в работах [9-10].

#### Заключение

1. Разработаны и реализованы компьютерные модели аппаратов технологической схемы получения карбамида

2. Разработана компьютерная модель производства карбамида по технологии Стамикарбон

3. Намечены пути модернизации данной технологической схемы.

*Авторы приносят искреннюю благодарность доктору технических наук, профессору Балояну Бабкену Мушеговичу за научно-методические консультации при проведении данной работы*

#### Список литературы

1. Вольфович С.И. Общая химическая технологий. М.: ГНТИ химической литературы. 2009. 848 С.

2. Кононов А. В., Стерлин В. Н., Евдокимова Л. И. Основы технологии комплексных удобрений. М.: «Химия», 1988. 320 с.

3. Кафаров В. В. Принципы создания безотходных химических производств. М.: «Химия». 1982. 288 с.

4. Кулов Н. Н. Гордеев Л. С. Математическое моделирование в химической технологии и

биотехнологии // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48. № 3. С. 243-248.

5. Зиятдинов Н. Н. Моделирование и оптимизация химико-технологических систем // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 6. С. 613-617.

6. Гартман Т. Н., Советин Ф. С. Аналитический обзор современных пакетов моделирующих программ для компьютерного моделирования химико-технологических систем // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 11 (140). С. 117-120.

7. Гартман Т. Н., Клушин Д. В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М: «Академкнига», 2008. 415 с.

8. Дворецкий С. И., Кормильцин Г. С., Калинин В. Ф. Основы проектирования химических производств. М.: «Машиностроение-1». 2005. 280 с.

9. Советин Ф.С., Гартман Т. Н., Шакина Э.А., Шумакова О. П., Царёва Е. В. Алгоритм разработки компьютерных моделей сложных химических производств с применением комплексов моделирующих программ // Химическая промышленность сегодня. № 2. 2018. С. 49-56.

10. Советин Ф. С. Разработка и применение методического обеспечения блочного компьютерного моделирования энергоресурсоёмких химико-технологических систем с применением инструментальных комплексов программ. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 05.13.18 и 05.17.08. М. РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2011.

УДК 66.081.6

Хтет Аунг, Лин Маунг Маунг, Каграманов Г. Г.

## ОЧИСТКА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА БАРОМЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ

Хтет Аунг – аспирант 3-го года обучения кафедры мембранной технологии; htet.aung92@mail.ru

Лин Маунг Маунг - докторант кафедры мембранной технологии;

Каграманов Георгий Гайкович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой мембранной технологии;

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

*В статье рассмотрены влияния основных технологических параметров, таких как рабочее давление и концентрация исходных растворов на процесс разделения ультрафильтрации и обратного осмоса при очистке природных подземных вод от соединений железа. Установлено, что ультрафильтрация является более эффективным методом предочистки, чем другие традиционные методы для удаления ионов железа. Предложена оптимальная технологическая схема установок очистки природных подземных вод.*

*Ключевые слова: ультрафильтрация, обратный осмос, мембраны, подземная вода, удаление железа.*

## PURIFICATION OF NATURAL WATER FROM IRON COMPOUNDS BY PRESSURE DRIVEN MEMBRANE METHODS

Htet Aung, Lin Maung Maung, G.G. Kagramanov

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

*This article considers the effects of the main technological parameters, such as the operating pressure and concentration of the initial solutions on the separation process of ultrafiltration and reverse osmosis in the purification of natural groundwater from iron compounds. It has been established that ultrafiltration is a more effective pretreatment method than other traditional methods for removal of iron ions. The optimal technological scheme of natural underground water treatment plants is proposed.*

*Keywords: ultrafiltration, reverse osmosis, membranes, ground water, removal of iron.*

### Введение

В настоящее время одно из направлений развития водоочистки и нехватка пресных водных ресурсов и расходование дополнительного водоснабжения уже являются критически важными во многих засушливых и тропических регионах мира и будут иметь все более важное значение в будущем. Природные подземные (артезианские) воды являются основными водными ресурсами для бытовых, коммунальных, ирригационных и хозяйственных нужд. Подземные воды играют жизненно важную роль в обеспечении чистой и адекватной питьевой воды во всем мире.

Главными загрязняющими веществами, присутствующие в подземных водах являются растворимые формы железа [1]. Поэтому при очистке подземных вод, удаление соединений железа является одним из существенно требуемых стадий по нормам питьевой воды по ВОЗ, где допустимое содержание общего железа 0,3 мг/л [2].

Очистка подземных вод методами баромембранного разделения хорошо позволяет получать воду питьевого назначения, соответствующую требованиям ВОЗ. Баромембранные методы очистки – ультрафильтрация (УФ), нанофильтрация (НФ) и обратный осмос (ОО) эффективно удаляют из воды загрязняющие вещества и широко применяются в системах водоочистки до получения питьевого качества. В работе [3] были показаны физико-химические характеристики подземных вод Мьянмы и рассмотрены перспективные методы для их очистки.

Целью данной работы является исследование влияния основных технологических параметров на эксплуатационные характеристики ультрафильтрации и обратного осмоса при очистке природных подземных вод, содержащих соединения железа ( $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ).

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на УФ модуле половолоконных мембран тупикового типа российского производства – впервые в России с помощью специалистов (кафедра мембранной технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева) в рамках программы по импортозамещению на предприятии ООО «Текон МТ» и ОО рулонном модуле модели – Desal TFM-75 NT, (GE Osmonics, USA). Все модули размещены в стандартных корпусах. Исследования проводились при температуре  $20 \pm 1$  °C и измерения концентрации ионов железа модельных растворов подземных вод выполнены методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре (ААС) Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Для измерения температуры и величины pH раствора использовали ртутный термометр ( $\pm 0,2$  °C) и pH метр ( $\pm 0,01$  pH).

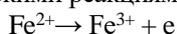
Эксперименты очистки подземных вод проводили на модельных растворах следующих составов на табл. 1. Как видно из таблицы количества соледержания показываются, что все подземные воды являются солоноватой.

Таблица 1. Химический состав солоноватых подземных вод

| Показатель                    | Концентрация (мг/л) |           | ПДК |
|-------------------------------|---------------------|-----------|-----|
|                               | Образец 1           | Образец 2 |     |
| Fe <sup>2+</sup>              | 14,0                | 10,0      | 0,3 |
| Mn <sup>2+</sup>              | 11,5                | 8,5       | 0,1 |
| Ca <sup>2+</sup>              | 226,4               | 731,4     | 150 |
| Mg <sup>2+</sup>              | 434,5               | 407,1     | 100 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 2065                | 2642      | 250 |
| Cl <sup>-</sup>               | 2739                | 3855      | 250 |
| TDS                           | 7901                | 10066     | 500 |

### Результаты и их обсуждения

В подземных водах ионы железа регулярно встречаются в виде растворенных гидрокарбонатов. Процесс изменения форм этих соединений, происходящие в установках водоочистки, описывается следующими химическими реакциями:



В данной работе для окисления используют гипохлорит натрия. После окисления вода подается на стадию ультрафильтрации для предварительной очистки обратнoсмотического обессоливания.

Рабочее давление является влияющим фактором на процесс ультрафильтрации. Для оценки влияния рабочего давления на основные характеристики разделения – селективность и удельная производительность УФ полволоконных мембран, было проведено его испытание на модельных растворах с концентрациями 14 и 10 мг/л соответственно.

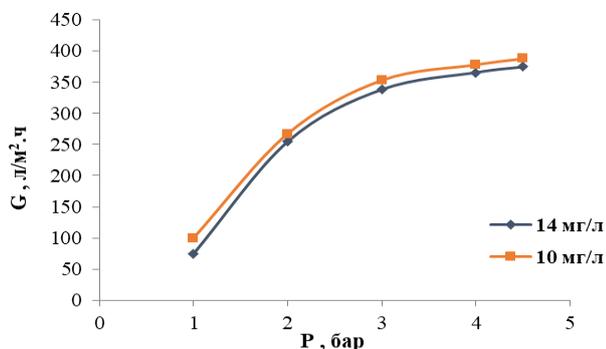


Рис. 1. Зависимость удельной производительности УФ мембраны от рабочего давления.  $T = 19^\circ\text{C} \pm 1$ ;  $\text{pH} = 5 \pm 0.02$ ;  $c = 14$  и  $10$  мг/л

Как видно из рис. 1 с повышением рабочего давления происходит увеличение удельной производительности мембраны за счет увеличения движущей силы процесса.

На рис. 2 представлена зависимость селективности ультрафильтрационной мембраны от давления. Как видно из графика селективность увеличивается с повышением рабочего давления. Увеличение селективности можно объяснить повышением толщины слоя концентрационной поляризации, которая может выполнять роль динамической мембраны. При проведении экспериментов при давлении 4,5 бара наблюдается самая высокая селективность, которая составила 97 % для 14 мг/л и 91 % для 10 мг/л соответственно.

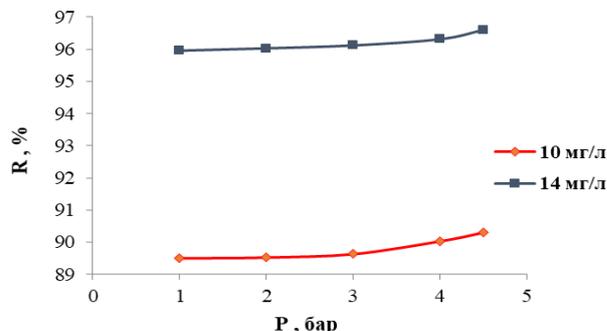


Рис. 2. Зависимость селективности УФ мембраны от рабочего давления.  $T = 19^\circ\text{C} \pm 1$ ;  $\text{pH} = 5 \pm 0.02$ ;  $c = 14$  и  $10$  мг/л

После ультрафильтрационной очистки вода подается на стадию обратного осмоса для снижения содержания солей жесткости. При очистке обратного осмоса вода разделяется на два потока – пермеат (обессоленная вода) и концентрат (соли, концентрированные в 4 раза по сравнению с исходной водой). Обратнoсмотическая очистка характеризуется высокой селективностью (более 99%) по солям, поэтому на эту стадию подается только поток воды после УФ очистки. Качество очищенной воды полностью соответствует требованиям питьевой воды по ВОЗ. На рис. 3 представлена принципиальная технологическая схема для очистки природных подземных вод, содержащих ионы железа и марганца.

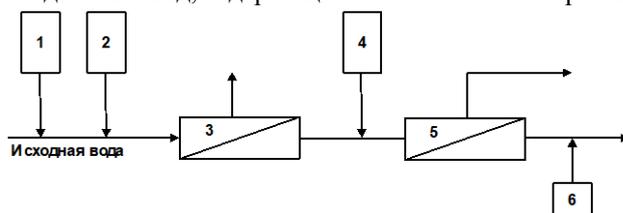


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема очистки природных вод. 1 – емкость гипохлорита натрия; 2 – емкость перманганата калия; 3 – установка УФ; 4 – емкость пиросульфита натрия; 5 – установка ОО; 6 – емкость для хлорирования.

### Заключение

При очистке природной солоноватой воды применение баромембранных процессов (УФ и ОО) наиболее перспективно как для обессоливания, так и для получения чистой питьевой воды. Ультрафильтрация и обратный осмос являются надежными методами очистки природных подземных вод с высоким содержанием железа.

### Список литературы

1. Лойко А.В., Шибанов И.В., Каграманов Г.Г., Бланко-Педрехон А.М. / Опыт внедрения мембранной технологии очистки артезианских вод с высоким содержанием железа и марганца // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2018/4, С. 58 – 62.
2. A global overview of national regulations and standards for drinking-water quality. Geneva: World Health Organization; 2018. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
3. Лин Маунг Маунг, Хтет Аунг, Со Тхурейн, Д.В. Парусов, Г.Г. Каграманов, Е.Н. Фарносова. / Методическое обоснование и выбор технологии очистки артезианских вод Республики Союз Мьянма // Экология и промышленность России, 2021. Т. 25, № 8, С. 34 – 39.

УДК 535.361

Давронов М.Х., Макаров Н.В., Рахматуллаев И.А.

## ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ, СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Давронов Маъмуржон Хамроевич – самостоятельный соискатель 1-го года обучения Центра передовых технологий при Министерстве инновационного развития Республики Узбекистан: [mamurjon-88-88@mail.ru](mailto:mamurjon-88-88@mail.ru). Узбекистан, Ташкент, 100174, ул. Талабалар шахарчаси, 3а.

Макаров Николай Александрович – доктор технических наук, профессор, проректор по Учебно-методической работе, заведующий кафедрой Химической технологии керамики и огнеупоров ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Рахматуллаев Илёс Арзимуродович – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Центра передовых технологий при Министерстве инновационного развития Республики Узбекистан, Узбекистан, Ташкент, 100174, ул. Талабалар шахарчаси, 3а.

*В статье методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского дифрактометра исследованы морфологические и структурные свойства микроструктур оксида цинка. Впервые с использованием метода микроволнового разложения за достаточно короткое время синтезированы хорошо закристаллизованные микроструктуры оксида цинка в форме протяженных стержней. Показано, что с помощью фотонных ловушек, возможно зарегистрировать довольно интенсивные сигналы фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света в микроструктурах оксида цинка. Установлено, что в микроструктурах ZnO может быть реализован режим комбинационной опалесценции, состоящий в аномальном возрастании интенсивности комбинационного рассеяния света в спектре вторичного излучения. Обнаружено, что при комнатной температуре наблюдается довольно интенсивная фотолюминесценция в микроструктурах ZnO в области  $\lambda_{\text{max}}=385\text{-}390$  нм при возбуждении второй оптической гармоникой ( $\lambda_{\text{возб}}=255,3$  нм) лазера на парах меди.*

*Ключевые слова:* оксид цинка, микроструктура, синтез, фотонная ловушка, фотолюминесценция, комбинационное рассеяние света, морфология.

## STUDY OF THE MORPHOLOGICAL, STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZINC OXIDE MICROSTRUCTURES PRODUCED BY MICROWAVE DECEPTION

Davranov M.Kh.<sup>1</sup>, Makarov N.A.<sup>2</sup>, Rakhmatullaev I.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Center for Advanced Technologies under the Ministry of Innovative Development of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

<sup>2</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*In the article, the morphological and structural properties of zinc oxide microstructures were studied by scanning electron microscopy and X-ray diffractometer. For the first time, using the microwave decomposition method, well-crystallized zinc oxide microstructures in the form of extended rods were synthesized in a fairly short time. It is shown that with the help of photon traps, it is possible to register rather intense signals of photoluminescence and Raman scattering in zinc oxide microstructures. It has been established that the combinational opalescence mode can be realized in ZnO microstructures, which consists in an anomalous increase in the intensity of Raman scattering in the secondary radiation spectrum. It has been found that quite intense photoluminescence is observed in ZnO microstructures at room temperature in the region  $\lambda_{\text{max}}=385\text{-}390$  nm upon excitation by the second optical harmonic ( $\lambda_{\text{ex}}=255.3$  nm) of a copper vapor laser.*

*Key words:* zinc oxide, microstructure, synthesis, photon trap, photoluminescence, Raman scattering, morphology.

### Введение

В данное время микроволновой синтез является сравнительно новой областью неорганической химии [1], так как особенности взаимодействия микроволнового излучения с веществом открывают перспективы использования микроволновой обработки для синтеза порошков неорганических соединений с контролируемой микроструктурой, например, микро- и нанокристаллических порошков [1,2]. К числу уникальных возможностей микроволновой обработки веществ, можно отнести следующие: проникновение излучения в объем обрабатываемого вещества, равномерное его

нагревания, высокая скорость нагревания, возможность осуществления избирательного нагревания отдельных компонент веществ и т.д. [2-4].

В последние годы интерес к исследованию структур оксида цинка (ZnO) существенно возрос в связи с высокой востребованностью данного материала [5,6]. Анализ литературных данных показал, что, несмотря на большое количество литературных данных по исследованию микроструктур ZnO, тем не менее, отсутствуют данные по комплексному изучению различных

физических свойств микроструктур данного объекта, что является актуальной задачей. Например, слабо изучены вопросы по влиянию размеров частиц на оптические свойства микро- и наноструктур ZnO. В связи с этим цель настоящего исследования — изучение морфологии поверхности, структуры, элементного состава и оптические свойства микроструктур ZnO.

#### Экспериментальная часть

В данной работе синтез микроструктур ZnO проводили методом микроволнового разложения: 2 г порошка ZnO (Aldrich, 99% чистоты) и 1 мл раствора этиленгликоля смешивали и растирали в агатовой ступке в течение 20 мин. Затем смешанный порошок в количестве 2 г загружали в тигель из оксида алюминия и ставили в центр микроволновой печи при комнатной температуре в условиях нормальной атмосферы. В микроволновке обрабатывали в течение 15 мин при 180 °С. В результате были получены образцы в форме протяженных стержней. Морфология поверхности микроструктур ZnO изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM — EVO MA 10 (Carl Zeiss, Германия). Далее элементный состав на локальном участке определялся с помощью энергодисперсионного элементного анализатора марки AZtec (Oxford Instruments, Великобритания). Исследования структуры и фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре «PANalytical Empyrean» (Нидерланды).

Для возбуждения и регистрации спектров фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС) использовалась волоконно-оптическая методика, детально описанная в работах [7,8]. В качестве источника возбуждения использовалась зеленая линия генерации лазера на парах меди ( $\lambda_{\text{возб}}=510,6$  нм), при этом желтая линия ( $\lambda=578,2$  нм) лазера была подавлена фильтром. Средняя мощность излучения лазера 10 Вт. Излучение генерируется в импульсно-периодическом режиме с большой частотой следования ( $10^4$  Гц) коротких (20 нс) импульсов генерации с пиковой мощностью  $10^5$  Вт. Наиболее эффективной для изучения спектров ФЛ оказалась вторая оптическая гармоника (ВОГ) зелёной линии (510,6 нм) генерации лазера на парах меди, соответствующая длине волны излучения  $\lambda=255,3$  нм. Высокая пиковая мощность лазерного излучения позволяет осуществить эффективное удвоение и сложение частот линий генерации лазера путем использования нелинейно-оптических кристаллов ( $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ). Для изучения спектров КРС использовалась зелёная линия (510,6 нм) генерации лазера на парах меди. Для усиления сигнала ФЛ или КРС в ультрадисперсных материалах нами были изготовлены специальные конструкции минирезонаторных кювет различных конструкций — фотонные ловушки (рис. 1), т.е. кюветы, внутри которых излучение претерпевает многократное отражение и рассеяние [7,8].

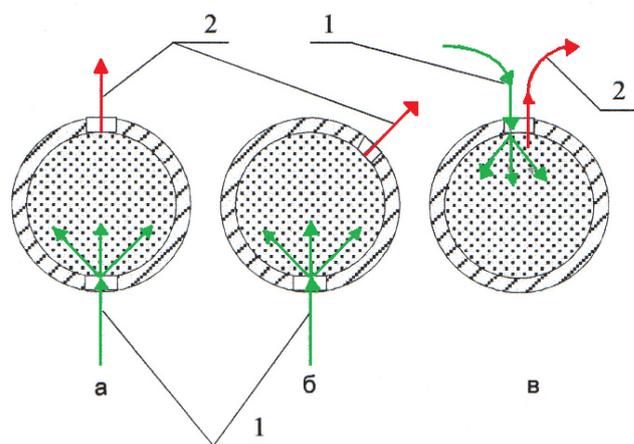


Рис. 1. Принципиальные схемы фотонных ловушек: а - схема «на просвет»; б - схема «рассеяние под углом»; в - схема «рассеяние назад» («на отражение»); 1- возбуждающее (первичное) излучение; 2- вторичное излучение.

Анализ показал (рис. 2), что образцы представляют собой образования в виде произвольно ориентированных агломератов с поперечными размерами до 8 мкм. Из элементного анализа видно, что в исследованных образцах не содержатся посторонние примеси (рис. 3). Спектры КРС микроструктур ZnO различных размеров при их возбуждении зеленой линией лазера на парах меди ( $\lambda_{\text{возб}}=510,6$  нм) представлены на рис. 4. По мнению авторов работы [5] на спектрах КРС порошков ZnO можно выделить следующие моды: 1) с частотой  $\sim 100$   $\text{см}^{-1}$ ; 2) моду при  $\sim 340$   $\text{см}^{-1}$ , которую относят к разностному фонону  $E_2^{\text{выс}} - E_1^{\text{низк}}$ ; 3) при  $\sim 435$   $\text{см}^{-1}$ ; 4)  $E_1(LO)$  при  $\sim 580$   $\text{см}^{-1}$ ; 5) широкую полосу между 1060 и 1190  $\text{см}^{-1}$ , которую можно отнести к комбинации мод  $A_1$  и  $E_2$ . Основное спектральное изменение, наблюдаемое в спектрах КРС исследуемых образцов, заключается в монотонном увеличении интенсивности  $E_1(LO)$  моды (580  $\text{см}^{-1}$ ) и появлении плеча в области 100–200  $\text{см}^{-1}$  аналогично результатам, полученных в работе [5]. По мнению авторов [5], данное явление может быть объяснено микродеформациями кристаллической решетки, а также присутствием в материале примесей или точечных дефектов. По их мнению, с ростом времени измельчения будет возрастать концентрация дефектов в ZnO, а также наблюдаться множественные разрывы связей в приповерхностных областях. В нашем случае, при уменьшении размера микроструктур образца увеличение интенсивности сигнала КРС, по-видимому, связано с тем что, между гранями крупных частиц образуются поры, которые дают больше вклад рассеянному свету, чем эффективному поглощению квантов возбуждающего излучения. Кроме того, ранее в наших экспериментах было показано [7,8], что в фотонных ловушках интенсивность КРС микропорошков различных веществ на выходе из кюветы существенно возрастает: наблюдается существенное возрастание относительной интенсивности КРС в

сравнении с интенсивностью возбуждающей линии (режим комбинационной опалесценции). Это объясняется значительным увеличением полного пути, который фотон возбуждающего излучения проходит в исследуемом веществе, за счет многократного отражения от стенок ловушки и рассеяния на неоднородностях среды. Это связано с тем, что при попадании в такие структуры возбуждающего излучения с длиной волны, меньшей размера микрочастиц, возможно пленение излучения в результате многократного отражения от стенок микрорезонаторных кювет. В работе [8] было доказано, что использования фотонной ловушки контрастность КРС на выходе из кюветы для веществ, находящихся в ультрадисперсной форме, по сравнению с обычными типовыми кюветами возрастает на пять порядков. При этом наблюдается комбинационная опалесценция, т.е. сигнал КРС в спектре ВИ оказывается сравнимым по интенсивности с возбуждающим излучением.

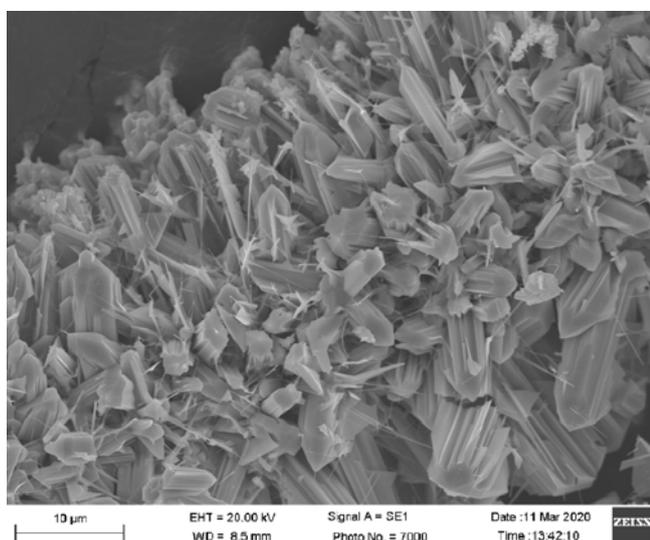


Рис. 2 СЭМ-изображение микроструктур ZnO.

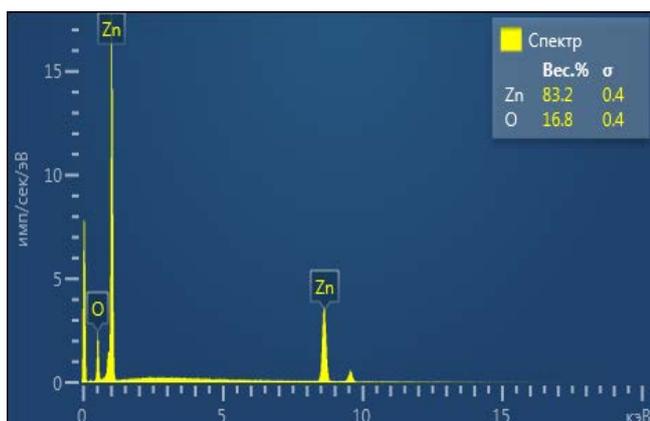


Рис. 3. Элементный состав микроструктур ZnO.

На рис. 5 представлены спектры микроструктур ZnO различных размеров при их возбуждении второй оптической гармоникой ( $\lambda_{\text{возб}}=255,3$  нм) лазера на парах меди. Спектры зарегистрированы при одинаковых условиях возбуждения и регистрации. Этот факт исключает возникновение

различий, вызванных методикой. Как видно из рисунка, с уменьшением размера частица максимум ультрафиолетовой полосы слегка перемещается в коротковолновую область. Спектральная интенсивность спектра ФЛ микроструктур ZnO  $\lambda_{\text{макс}}=390$  нм для  $d_{\text{ср}}=7$  мкм меньше соответствующей интенсивности пика ФЛ ( $\lambda_{\text{макс}}=385$  нм) для образцов со средним размером частиц 3 мкм, примерно в 2 раза. Различие интенсивности и положение ФЛ этих спектров, связано с тем, что, между гранями частиц образуются поры, которые дают больше вклад рассеянному свету, чем эффективному поглощению квантов возбуждающего излучения, а также влиянием различных дефектов и напряжением возникающие при больших интенсивностях лазерного излучения. Наблюдаемые максимумы ФЛ микроструктур ZnO в области 385-390 нм соответствует положению 3L0 полосы из серий многофононной аннигиляции А-экситонов [6].

I, отн.ед.

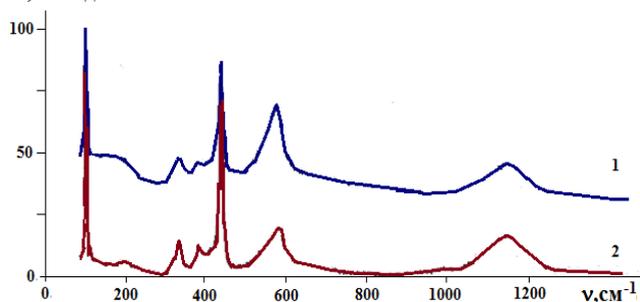


Рис. 4. Спектры КРС микроструктур ZnO различных размеров при их возбуждении зеленой линией лазера на парах меди ( $\lambda_{\text{возб}}=510,6$  нм): 1 -  $d_{\text{ср}}=3$  мкм; 2 -  $d_{\text{ср}}=7$  мкм ( $I_{\text{возб}} \sim 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>).

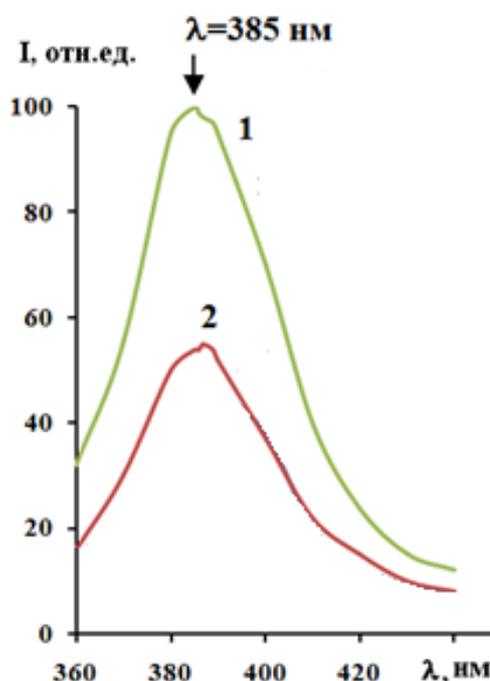


Рис. 5. Спектры ФЛ микроструктур ZnO различных размеров при одних и тех же условиях возбуждения ( $\lambda_{\text{возб}}=255,3$  нм): 1 -  $d_{\text{ср}}=3$  мкм; 2 -  $d_{\text{ср}}=7$  мкм ( $I_{\text{возб}} \sim 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>).

### Заключение

Таким образом, в работе впервые с использованием метода микроволнового разложения за достаточно короткое время синтезированы хорошо закристаллизованные микроstructures оксида цинка в форме протяженных стержней. Показано, что с помощью фотонных ловушек, возможно зарегистрировать довольно интенсивные сигналы ФЛ, КРС микроstructures оксида цинка. Установлено, что в микроstructures ZnO может быть реализован режим комбинационной опалесценции, состоящий в аномальном возрастании интенсивности комбинационного рассеяния света. Высокая эффективность преобразования возбуждающего излучения в сигнал КРС объясняется большим значением полного пути, который фотон возбуждающего излучения проходит в дисперсной среде, находящейся в фотонной ловушке. Обнаружено, что при комнатной температуре наблюдается довольно интенсивная фотолюминесценция в микроstructures ZnO в области  $\lambda_{\text{мак}} = 385\text{-}390$  нм при возбуждении излучением с  $\lambda_{\text{возб}} = 255,3$  нм.

### Список литературы

1. Шапоров А.С., Запоржевский В.В., Полежаева О.С. и др. Быстрый микроволновый синтез оксида цинка в солевых матрицах // Межд. науч. Журн. «Альтернативная энергетика и экология». – №1(45). – С.44-47 (2007).
2. Stein D.E. Microwave processing of materials. Washington D.C.: National Academy Press, 1994.
3. Кингстон Г.М., Джесси Л.Б. Пробоподготовка в микроволновых печах. М.: Мир, 1991.
4. Clark D.E., Folz D.C., Oda S.J. et al. Microwaves: theory and application in Material Processing // Ceramic Transc. – Vol.59. – P.24-28 (1995).
5. Аверин И.А., Пронин И.А., Якушова Н.Д. и др. Анализ структурной эволюции порошков оксида цинка, полученных методом механического высокоэнергетического размола // Журнал технической физики, Т.89, вып. 9. – С.1406-1411 (2019).
6. Chin Boon Ong, Law Yong Ng, Abdul Wahab Mohammad. [A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications](#) // Renewable and Sustainable Energy Review, Vol. 81. – pp.536–551(2018).
7. Gorelik V.S., Rakhmatullaev I.A. Excitation of Raman optical processes in an ultradispersed medium by radiation from a pulsed-periodic laser. Technical Physics, Vol. 50, no.1, pp.61–64 (2005).
8. Рахматуллаев И.А., Горелик В.С., Муминов Р.А. и др. Спектры фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света микропорошков алмаза, помещенных в фотонные ловушки // Научно-технический журнал, Т.4, №1. – С.46-53 (2021).

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

УДК:662.3: 678.7.536.485

Синебрюхова А.Н., Степанова Е.Р., Сизов В.А., Лямкин Д.И.

**ФАЗОВАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МОРОЗОСТОЙКИХ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ПРОПИЛЕНОКСИДНОГО КАУЧУКА**

Степанова Евгения Романовна – ассистент, учебный мастер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; stepanova.e.r@muctr.ru;

Сизов Владимир Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Лямкин Дмитрий Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Синебрюхова Арина Николаевна – студентка 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

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

*Изучены релаксационные и фазовые переходы морозостойких пластификаторов: трансформаторного масла, диоктиладипината, диоктилтерефталата, дибутилсебацата, дибутилфталата. Исследована термодинамическая совместимость синтетического пропиленоксидного каучука с морозостойкими пластификаторами. Изучена фазовая устойчивость модельных связующих с 80% пластификатора при отрицательных температурах и определена их температура стеклования. Установлено, что для связующих на основе пропиленоксидного каучука и пластификаторов диоктиладипината, дибутилфталата и диоктилтерефталата не наблюдается признаков фазового распада при пониженных температурах.*

*Ключевые слова: пропиленоксидный каучук, морозостойкое связующее, морозостойкие пластификаторы, термодинамическая устойчивость, смесевые твёрдые топлива*

**PHASE STABILITY OF FROST-RESISTANT BINDERS BASED ON PROPYLENE OXIDE RUBBER**

Stepanova E.R., Sizov V.A., Lyamkin D.I., Sinebruhova A.N.

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

*Relaxation and phase transitions of frost-resistant plasticizers were studied: transformer oil, dioctyl adipate, dioctyl terephthalate, dibutyl sebacate, dibutyl phthalate. The thermodynamic compatibility of synthetic propylene oxide rubber with frost-resistant plasticizers has been studied. The phase stability of model binders with 80% plasticizer at negative temperatures was studied and their glass transition temperature was determined. For binders based on propylene oxide rubber and plasticizers of dioctyl adipate, dibutyl phthalate, and dioctyl terephthalate, there are no signs of phase decomposition at low temperatures.*

*Keywords: propylene oxide rubber, frost-resistant binder, frost-resistant plasticizers, thermodynamic stability, mixed solid fuels*

**Введение**

Освоение Арктики требует создания новых морозостойких смесевых ракетных топлив (СТТ), которые могли бы надёжно эксплуатироваться в области устойчиво низких температур (до  $-70^{\circ}\text{C}$ ). Одним из наиболее перспективных полимеров для морозостойких СТТ является синтетический каучук пропиленоксидный (СКПО), имеющий температуру стеклования ( $T_c \sim -64^{\circ}\text{C}$ ). [1]

Под морозостойкостью связующих подразумевают их способность сохранять эксплуатационные свойства при пониженных температурах. Морозостойкость определяется совместным действием 2 процессов – стеклования и кристаллизации. Наиболее эффективным способом снижения температуры стеклования ( $T_c$ ) является введение пластификаторов. [2] Для получения морозостойких связующих в качестве пластификаторов в основном используют сложные эфиры – фталаты, себацаты, адипинаты. Существует ряд общих требований, предъявляемых к пластификаторам: термодинамическая совместимость с полимером, низкая летучесть,

химическая инертность, малая токсичность, низкая стоимость. [3]

В данной работе изучена термодинамическая совместимость СКПО и морозостойких пластификаторов трансформаторным маслом (ТМ), дибутилфталатом (ДФ), диоктиладипинатом (ДОА), диоктилтерефталатом (ДОТФ), дибутилсебацатом (ДС).

**Экспериментальная часть**

Объектом исследования служил каучук СКПО ТУ 2294-067-16810126-2003 с показателем Вязкость по Муни МБ 1+4 ( $100^{\circ}\text{C}$ ) – 60 ед. В качестве морозостойких пластификаторов использовались трансформаторное масло (ТМ), дибутилфталат (ДФ), диоктиладипинат (ДОА), диоктилтерефталат (ДОТФ), дибутилсебацат (ДС). Совмещение СКПО с пластификаторами проводили в среде общего легко удаляемого растворителя тетрагидрофурана ТГФ ( $T_{\text{кип}} = +66^{\circ}\text{C}$ ). Для изучения термодинамической совместимости СКПО с пластификаторами использовали диффузионный интерференционный микроскоп,

основанный на измерении концентрационного профиля в зоне взаимодиффузии пластификатора и полимера [4]. Для определения температуры стеклования и тепловых эффектов фазовых переходов использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения проводили с помощью калориметра “Mettler-ToledoDSC-822e” в температурном диапазоне от  $-120^{\circ}\text{C}$  до  $80^{\circ}\text{C}$  при скорости нагревания  $10$  град/мин и скорости продувки печи калориметра воздухом равной  $50$  мл/мин. [5]

В первую очередь, методом ДСК исследованы релаксационные и фазовые переходы ТМ, ДБФ, ДОТФ, ДБС, ДОА. За температуру стеклования ( $T_c$ ) принимали температуру средней точки релаксационного перехода. На рисунке 1 приведены термограммы пластификаторов. В таблице 1 приведены основные характеристики предложенных пластификаторов. [3]

Интерференционным методом исследована совместимость СКПО с пластификаторами при комнатной температуре ( $22^{\circ}\text{C}$ ). Все пластификаторы ограниченно совместимы с каучуком, то есть имеют предел термодинамической устойчивости [6].

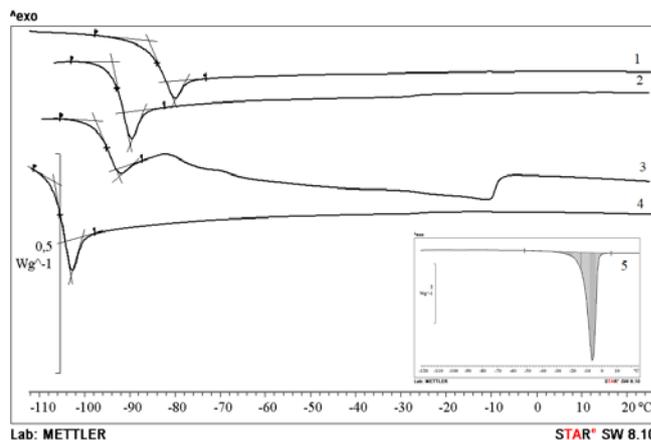


Рис. 1 Термограммы ДСК: 1 – ДОТФ, 2 – ДБФ, 3 – ТМ, 4 – ДОА, 5 – ДБС

На рис. 2 приведена интерферограмма зоны взаимодиффузии и концентрационный профиль пластификатора для системы СКПО/ДБС. Интерферограммы для СКПО с другими пластификаторами выглядят аналогично. В таблице 2 приведены значения предела совместимости модельных связующих.

Таблица 1. Основные характеристики морозостойких пластификаторов

| Название | $T_c$ , $^{\circ}\text{C}$ | $\eta^{20}$ , $10^{-3} \cdot \text{Па} \cdot \text{с}$ | $\rho^{20}$ , $\text{кг}/\text{м}^3$ | Цена, Р/кг | Класс опасности |
|----------|----------------------------|--|--------------------------------------|------------|-----------------|
| ТМ       | -95                        | 20   | 880 - 900                            | 50 – 100   | 4               |
| ДОА      | -105                       | 19 – 23  | 1050                                 | 200        | 3               |
| ДБС      | -*                         | 7 – 11   | 934 – 939                            | 250        | 3               |
| ДОТФ     | -84                        | 64   | 981 – 986                            | 150        | 2               |
| ДБФ      | -93                        | 19 – 20  | 1050                                 | 110        | 2               |

\*в исследованном интервале температур для ДБС не наблюдается релаксационных переходов

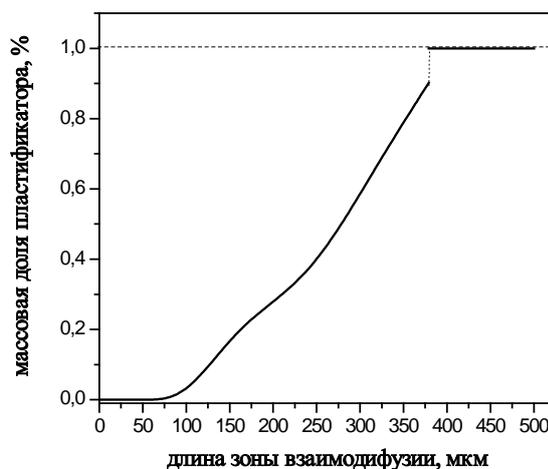
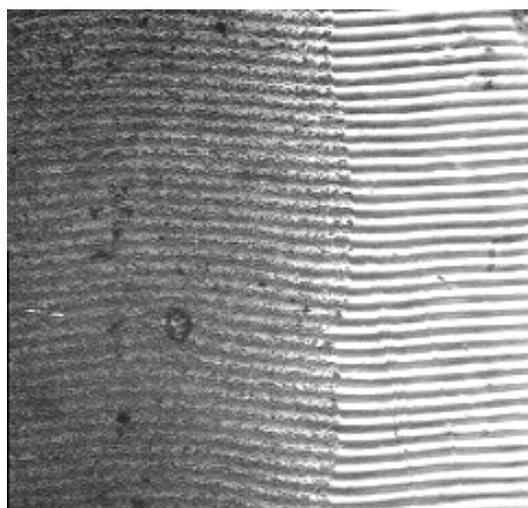


Рис. 2 Интерферограмма зоны взаимодиффузии СКПО/ДБС и распределение концентрации ДБС в зоне взаимодиффузии ( $22^{\circ}\text{C}$ , 30 мин)

Таблица 2 Пределы совместимости СКПО с морозостойкими пластификаторами

| Пластификатор | Предел совместимости (% масс.) |
|---------------|--------------------------------|
| ТМ            | 25,5                           |
| ДОА           | 98,5                           |
| ДБС           | 90                             |
| ДОТФ          | 99                             |
| ДБФ           | 97,5                           |

Содержание пластификаторов в связующих энергетических материалов достигает 83-85% масс., следовательно, ТМ не подходит для получения связующих на основе СКПО, так как при содержании более 25,5% масс. возможен фазовый распад системы.

Методом ДСК изучена фазовая устойчивость и морозостойкость модельных связующих на основе СКПО. На рисунке 3 приведены термограммы СКПО с 80% масс. пластификатора. В таблице 3 приведены значения температур стеклования и тепловых эффектов фазовых переходов модельных систем.

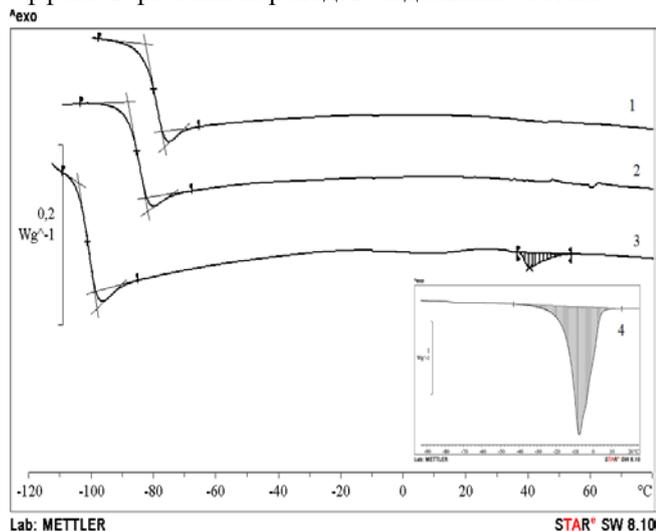


Рис. 3 Термограммы модельных связующих на основе СКПО и 80% масс. пластификатора: 1 – ДОТФ, 2 – ДБФ, 3 – ДОА, 4 – ДБС

Таблица 3 Релаксационные и фазовые переходы модельных связующих с 80% масс. пластификаторов

| Связующее | Стеклование |                       | Фазовые переходы |                   |
|-----------|-------------|-----------------------|------------------|-------------------|
|           | $T_g$ , °C  | $\Delta C_p$ , Дж/г/К | $T_{onset}$ , °C | $\Delta H$ , Дж/г |
| СКПО      | -66         | 0,489                 | 42               | 5,22              |
| СКПО/ДОА  | -100        | 0,653                 | 42               | 0,14              |
| СКПО/ДБС  | -71         | 0,321                 | -10              | 73,64             |
| СКПО/ДОТФ | -80         | 0,579                 | -                | -                 |
| СКПО/ДБФ  | -86         | 0,639                 | -                | -                 |

Из термограмм на рис. 3 видно, что для связующих СКПО/ДОТФ и СКПО/ДБФ наблюдается только один релаксационный переход, связанный с стеклованием, а для СКПО/ДОА в области 35-46°C наблюдается также незначительный эндотермический пик, связанный с плавлением кристаллической фазы полимера. Это может свидетельствовать о фазовой устойчивости данных связующих при пониженных температурах. На термограмме СКПО/ДБС (рис.2, кривая 4) наблюдается значительный эндотермический эффект в области температур (-19) – (-4)°C, соответствующий пику плавления ДБС. Это говорит о фазовом расслоении данного связующего при пониженных температурах, то есть ограничивает возможность его использования в Арктических условиях.

### Заключение

Установлено, что для связующих СКПО/ДОА, СКПО/ДБФ и СКПО/ДОТФ не наблюдается признаков фазового распада при пониженных температурах, они могут послужить основой для создания морозостойких СТТ для эксплуатации в Арктическом климате. Наибольшей морозостойкостью обладает связующее СКПО/ДОА, температура стеклования при 80% пластификатора - 100°C.

### Список литературы

1. Большой справочник резинщика. Ч 1. Каучуки и ингредиенты /Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова – М.: «ООО Издательский центр «Техинформ» МАИ» -744 с.
2. Чайкун А.М., Елесеев О.А., Наумов И.С., Венидиктова М.А. Особенности построения рецептур морозостойких резин //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 53-55.
3. С. Н. Лакеев Основы производства пластификаторов: учебное пособие/ С. Н. Лакеев, И. О. Майданова, О. В. Ишалина – Уфа: УГНТУ, 2015.- 159с.
4. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., 1977. 6. Шибанов Ю. Д. // Высокмолекулярные соединения.
5. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия: учебное пособие-М: МГУ, 2009-42с.
6. Лотменцев Ю.М. Термодинамическая устойчивость пластифицированных полимеров: учебное пособие/ Ю.М. Лотменцев, Н.Н. Кондакова.- М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017.-60 с.

УДК 614.835.3

Асатрян О.М., Гаджиев Г.Г.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСИМАЛЬНО ДОПУСТИМОГО КОЛИЧЕСТВА ЛВЖ ДЛЯ ПОМЕЩЕНИЙ КАТЕГОРИЙ В

Асатрян Оганнес Мисакович – бакалавр 4-го года обучения кафедры техносферной безопасности; asatryan451@gmail.com

Гаджиев Гарун Гамзатович – к.т.н., доцент кафедры техносферной безопасности; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены методы определения максимально допустимого количества ЛВЖ для помещений категорий В, объемом 50 м<sup>3</sup>, для дальнейшего сравнения, уточнения их актуальности и нахождения оптимального способа расчета. Всего было проанализировано 5 методов, из которых 4 используют коэффициенты диффузии и 2 экспериментальные данные. Наиболее точным и лучшим выбором при отсутствии экспериментальных данных оказался расчет по методу 2, использующий аддитивную формулу коэффициента диффузии и основанный на формуле для расчета давления взрыва по СП 12.13130.2009. Были определены отклонения методов, использующих расчетные значения коэффициентов диффузии, от методов с экспериментальными данными.*

*Ключевые слова: легковоспламеняющаяся жидкость, избыточное давление взрыва, категории В*

## DETERMINATION OF THE MAXIMUM PERMISSIBLE AMOUNT OF FLW FOR ROOMS OF CATEGORIES B

Asatryan O.M.<sup>1</sup>, Gadzhiev G.G.<sup>1</sup><sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses methods for determining the maximum allowable amount of flammable liquids for category B volume of 50 m<sup>3</sup> for further comparison, clarification of their relevance and finding the optimal method of calculation. A total of 5 methods were analyzed, of which 4 use diffusion coefficients and 2 experimental data. The most accurate and best choice in the absence of experimental data was the calculation according to method 2, using the additive formula for the diffusion coefficient and based on the formula for calculating  $\Delta P$  according to SP 12.13130.2009. The average deviations of the methods using the calculated values of the diffusion coefficients from the methods with experimental data were determined.*

*Key words: flammable liquid, explosion overpressure, category B*

**Введение**

В промышленности в широких масштабах применяются различные легковоспламеняющиеся и горючие жидкости (ЛВЖ и ГЖ, соответственно), зачастую незаменимые при проведении технологического процесса, но применение данных веществ связано с определёнными опасностями. Эти вещества могут быть небезопасными для здоровья и при работе с ними может возникнуть необходимость использования средств защиты, но основной проблемой является угроза пожара или взрыва в помещении, где используется или хранится жидкость. Малейшее нарушение технологического режима, неисправное оборудование, несоблюдение правил предосторожности и небрежное обращение с пожароопасными веществами могут привести к тяжёлым последствиям. Согласно ресурсу Chemical Safety Board [1], сотни пожаров, миллионы долларов ущерба, человеческие жертвы зачастую являются результатом несоблюдения норм обращения с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями. Для предупреждения аварийных ситуаций необходима разработка комплекса мер по обеспечению пожаровзрывобезопасности и созданию безопасных условий труда для работающих на производстве.

Помещения, в которых используются или хранятся ЛВЖ подлежат обязательному категорированию по взрывопожарной и пожарной опасности. Для каждой категории существуют специальные конструкционные и эксплуатационные требования, включающие в себя дополнительные материальные затраты. Таким образом, чтобы снизить данные затраты и отнести помещение к более безопасным категориям В следует соблюдать следующий основной критерий: при проливе и испарении жидкости избыточное давление взрыва ( $\Delta P$ ) образовавшейся паровоздушной смеси должно быть не более 5 кПа. Значение  $\Delta P$  можно снизить, например, путем ограничения количества ЛВЖ в помещениях. При этом максимально допустимый объем жидкости можно определять расчетными методами. В данной работе был проведен подобный расчет с использованием нескольких методов для некоторого перечня ЛВЖ, использующихся в лабораториях Тушинского комплекса РХТУ им. Д.И. Менделеева.

**Экспериментальная часть**

При определении максимально допустимого количества ЛВЖ в помещениях для последующего сравнения были использованы следующие расчетные методы:

Метод 1: с использованием экспериментальных значений коэффициентов диффузии исходя из требований не действующего СНиП П-М.2-72.

Методы, основанные на формуле для расчета  $\Delta P$  по СП 12.13130.2009, отличающиеся способом определения скорости испарения:

Метод 2: с использованием аддитивной формулы коэффициента диффузии;

Метод 3: с использованием групповой формулы коэффициента диффузии;

Метод 4: с использованием формулы скорости испарения, предложенной в СП 12.13130.2009;

Метод 5: с использованием экспериментальных значений коэффициентов диффузии.

Основным отличием метода 1 по сравнению с методами 2–5 является способ определения объема паров ( $V_{п}$ ) ЛВЖ. В первом случае  $V_{п}$  ( $m^3$ ) определяется по формуле (1) и исходит из старых строительных норм и правил [2] по которым для отнесения помещения к категории В концентрация взрывоопасной смеси не должна образовываться в 5 % свободного объема помещения. В свою очередь, в методах 2–5  $V_{п}$  ( $m^3$ ) определяется по формуле (2) и опирается на свод правил [3], по которому для отнесения помещений к категории В избыточное давление взрыва не должно превышать 5кПа. Вычисляется масса паров  $m$ , затем вычисляется объем паров  $V_{п}$ .

$$V_{п} = \frac{V_{взрыв}^{н} \cdot Z \cdot \gamma_{нп}}{100 \cdot K_{бз}}, \quad (1)$$

где,  $V_{взрыв}^{н}$  – объем взрывоопасной паровоздушной смеси равный 5% от свободного объема помещения,  $m^3$ ,

$\gamma_{нп}$  – нижний концентрационный предел воспламенения, об. %,

$Z$  – коэффициент неравномерности распределения паров жидкости, равный 1,

$K_{бз}$  – коэффициент безопасности равный 1,37.

$$V_{п} = m / \rho_{г,п} = \left( \frac{V_{св} \cdot P_{г,п} \cdot \Delta P \cdot C_{ст} \cdot K_{н}}{100 \cdot (P_{max} - P_0) \cdot Z} \right) / \rho_{г,п}, \quad (2)$$

где,  $P_{max}$  – максимальное давление, которое развивается при сгорании смеси в замкнутом пространстве, определяемое по справочным данным или принимаемое равным 900 кПа при отсутствии данных, кПа,

$P_0$  – начальное давление, принимаемое 101 кПа,

$m$  – масса паров ЛВЖ, кг,

$Z$  – коэффициент участия горючих газов и паров в горении, принимаемый для ЛВЖ равным 0,3,

$V_{св}$  – свободный объем лаборатории,  $m^3$ ,

$\rho_{г,п}$  – плотность паров при расчетной температуре 20°C,  $кг \cdot м^{-3}$ ,

$C_{ст}$  – стехиометрическая концентрация паров ЛВЖ, об. %,

$K_{н}$  – коэффициент, учитывающий неадиабатичность процесса горения и негерметичность лаборатории, принимаемый равным 3.

Еще одним различием всех методов является способ определения интенсивности испарения ( $W$ ). В методах 1, 2, 3, 5 при расчете  $W$  ( $г/(с \cdot м^2)$ ) по формуле (3) [4], используются коэффициенты диффузии, определяемые:

- в методах 1 и 5 по экспериментальным данным, взятым из справочника [5];

- в методе 2 – по аддитивной формуле [6];

- в методе 3 – по групповой формуле из публикации Рамма [7].

$$W = \eta \cdot K \cdot D_t \cdot \frac{M_g}{V_t} \cdot P_{нас}, \quad (3)$$

где,  $\eta$  – коэффициент изменения скорости потока, равный 5,44 при температуре 20°C и скорости воздуха в помещении 0,5 м/с,

$M_g$  – молекулярная масса жидкости, г/моль,

$P_{нас}$  – давление насыщенных паров, определяемое с помощью констант Антуана, мм. рт. ст.,

$K$  – коэффициент испаряемости, который равен 3,75,

$D_t$  – коэффициент диффузии  $см^2/с$ ,

$V_t$  – объем, занимаемый г-молем жидкости, равный 24058,11  $см^3$  при 20 °С,  $см^3$ .

Метод 4 для расчета интенсивности испарения ( $кг/(с \cdot м^2)$ ) использует формулу (4), утвержденную нормативным документом [3].

$$W = 10^{-6} \cdot \eta \cdot \sqrt{M_g} \cdot P_{нас}, \quad (4)$$

где,  $P_{нас}$  – давление насыщенных паров, кПа, а  $\eta$  и  $M_g$  – как в формуле (3)

Связующей и заключительной частью расчетов по всем методам является формула (5) максимально допустимого количества ЛВЖ в помещении  $G$  (л), которая была также взята из пособия [4].

$$G = \frac{V_{п} \cdot \gamma}{W \cdot T \cdot 3,6 \cdot F}, \quad (5)$$

где,  $V_{п}$  – объем паров горючего вещества,  $m^3$ ,

$\gamma$  – удельный вес паров жидкости,  $кг/м^3$ ,

$F$  – площадь пола, занятая разлившейся жидкостью,  $m^2$ , принимая 0,5  $m^2$  на 1 литр жидкости,

$W$  – интенсивность испарения вещества,  $г/(с \cdot м^2)$ ,

$T$  – время испарения, принимаем 0,25 ч.

Исходные данные и результаты расчетов для помещений объемом 50  $m^3$  представлены в таблице и на рис. 1. Принимая, что метод 5 является наиболее актуальным и достоверным так как, определяет  $V_{п}$  по действующему СП [3] и использует более точную формулу интенсивности испарения по экспериментальным данным коэффициентов диффузии, погрешность остальных методов будет определяться сравнением с методом 5. Таким образом, результаты расчета по методу 1 дают наибольшее отклонение и в среднем уменьшают объем ЛВЖ на 72,5 % относительно метода 5. Наименьшие различия и слегка завышенные значения, в среднем на 5,0 %, дают результаты метода 2, тоже опирающегося на актуальное

законодательство и использующего аддитивную формулу коэффициента диффузии при определении интенсивности испарения. В свою очередь, методы 3 и 4 также можно рекомендовать к использованию, но они дают немного большие отклонения. Результаты метода 3 выходят в среднем на 8,4 % выше

эталонных, а метод 4 дает значения в среднем ниже на 13,8% так как, использует более грубую формулу определения интенсивности испарения без учета коэффициентов диффузии, что и является причиной заниженных значений, исключением являются уксусная кислота и ацетон.

Таблица. Исходные данные и результаты расчетов

| Вещество         | $\zeta_{\text{ип}}$ , об % | $P_{\text{нас}}$ , мм. рт. ст. | $P_{\text{max}}$ , кПа | $D_{20}$ , $\text{см}^2/\text{с}$ | $G$ , л |         |         |         |         |
|------------------|----------------------------|--------------------------------|------------------------|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                  |                            |                                |                        |                                   | Метод 1 | Метод 2 | Метод 3 | Метод 4 | Метод 5 |
| Акролеин         | 2,80                       | 281,248                        | 900                    | 0,1039                            | 0,15    | 0,52    | 0,57    | 0,48    | 0,52    |
| Амилацетат       | 1,08                       | 4,212                          | 735                    | 0,0599                            | 6,86    | 29,21   | 29,78   | 23,34   | 29,20   |
| Ацетон           | 2,70                       | 184,108                        | 570                    | 0,1256                            | 0,19    | 1,21    | 1,36    | 1,11    | 0,99    |
| Бензол           | 1,43                       | 74,903                         | 880                    | 0,0895                            | 0,34    | 1,42    | 1,23    | 1,04    | 1,13    |
| Бутанол          | 1,80                       | 5,063                          | 720                    | 0,0841                            | 6,77    | 26,77   | 30,03   | 23,47   | 27,72   |
| Гексан           | 1,24                       | 121,285                        | 850                    | 0,0742                            | 0,22    | 0,74    | 0,76    | 0,56    | 0,69    |
| Гептан           | 1,07                       | 35,480                         | 843                    | 0,0682                            | 0,71    | 2,45    | 2,46    | 1,80    | 2,25    |
| Декан            | 0,70                       | 1,225                          | 900                    | 0,0516                            | 17,73   | 61,24   | 56,72   | 41,13   | 57,13   |
| 1,2-дихлорэтан   | 6,20                       | 62,733                         | 650                    | 0,0829                            | 1,91    | 3,43    | 6,24    | 5,66    | 5,87    |
| Изопентан        | 1,36                       | 574,439                        | 900                    | 0,0784                            | 0,05    | 0,15    | 0,16    | 0,12    | 0,15    |
| Изопрен          | 1,70                       | 455,639                        | 660                    | 0,0840                            | 0,07    | 0,31    | 0,31    | 0,24    | 0,29    |
| Изопропанол      | 2,23                       | 33,038                         | 634                    | 0,0955                            | 1,13    | 5,35    | 6,21    | 4,96    | 5,73    |
| Метанол          | 6,98                       | 95,767                         | 620                    | 0,1492                            | 0,78    | 3,25    | 4,01    | 3,54    | 3,58    |
| Нонан            | 0,78                       | 3,367                          | 900                    | 0,0559                            | 6,64    | 22,75   | 21,62   | 15,71   | 21,23   |
| Октан            | 0,90                       | 10,472                         | 900                    | 0,0563                            | 2,44    | 7,50    | 7,32    | 5,33    | 7,57    |
| Пентан           | 1,47                       | 424,056                        | 850                    | 0,0816                            | 0,07    | 0,22    | 0,24    | 0,17    | 0,21    |
| Пиридин          | 1,80                       | 14,562                         | 950                    | 0,0819                            | 2,42    | 7,06    | 7,08    | 5,91    | 6,95    |
| п-ксилол         | 1,10                       | 6,611                          | 765                    | 0,0656                            | 4,06    | 16,79   | 14,71   | 11,62   | 14,69   |
| Пропанол         | 2,30                       | 14,785                         | 900                    | 0,0925                            | 2,69    | 7,98    | 9,25    | 7,39    | 8,82    |
| Стирол           | 1,10                       | 5,350                          | 650                    | 0,0776                            | 4,24    | 26,26   | 22,50   | 18,05   | 19,48   |
| Толуол           | 1,27                       | 21,803                         | 634                    | 0,0861                            | 1,08    | 6,68    | 5,76    | 4,76    | 4,92    |
| Уксусная кислота | 4,00                       | 11,751                         | 900                    | 0,1217                            | 4,48    | 19,00   | 23,22   | 19,83   | 17,99   |
| Хлорбензол       | 1,40                       | 9,260                          | 558                    | 0,0723                            | 3,35    | 20,93   | 21,15   | 18,44   | 20,56   |
| Циклогексан      | 1,30                       | 77,523                         | 860                    | 0,0736                            | 0,36    | 1,19    | 1,22    | 0,90    | 1,14    |
| Этилбензол       | 1,00                       | 7,254                          | 900                    | 0,0657                            | 3,36    | 12,72   | 11,14   | 8,80    | 11,13   |

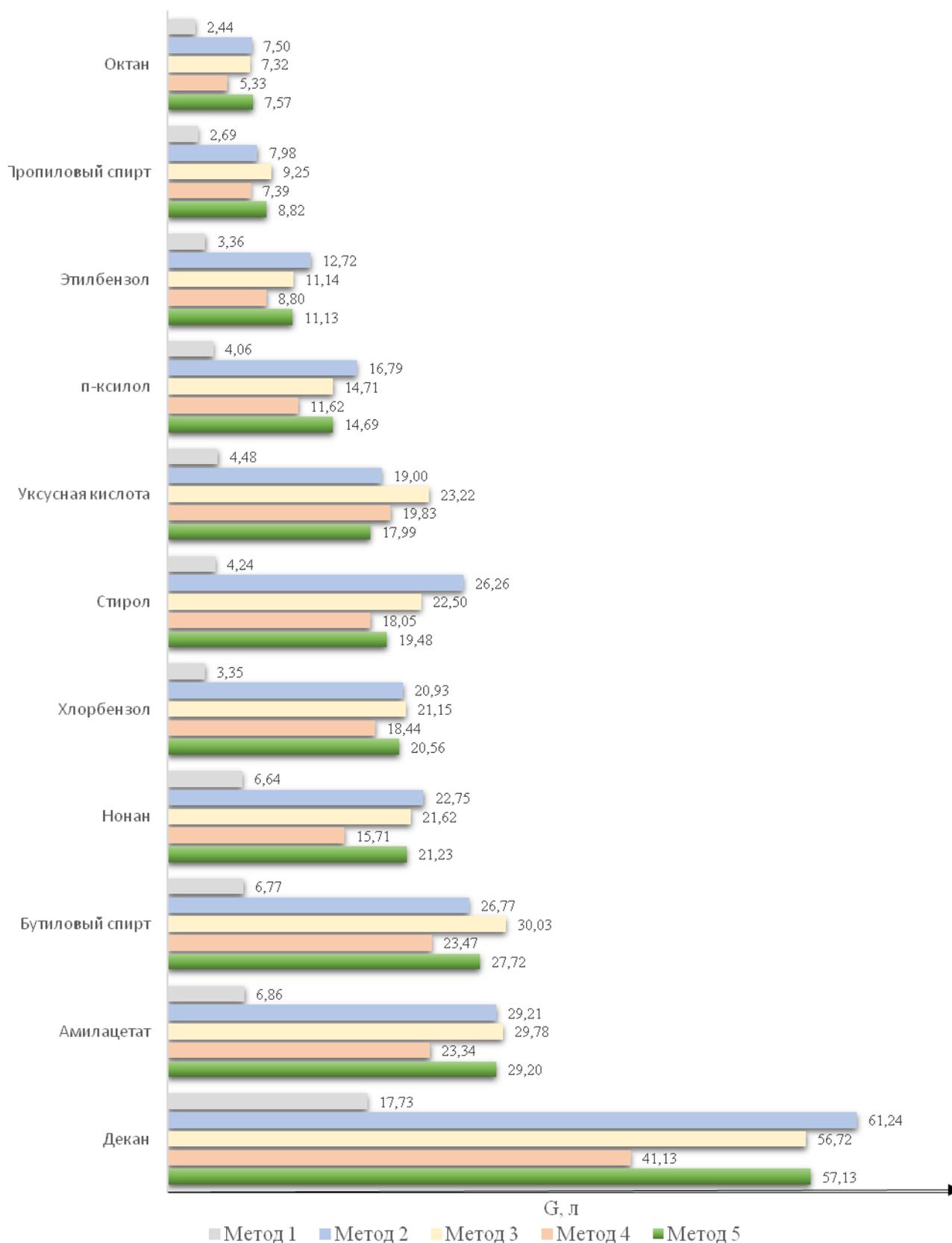
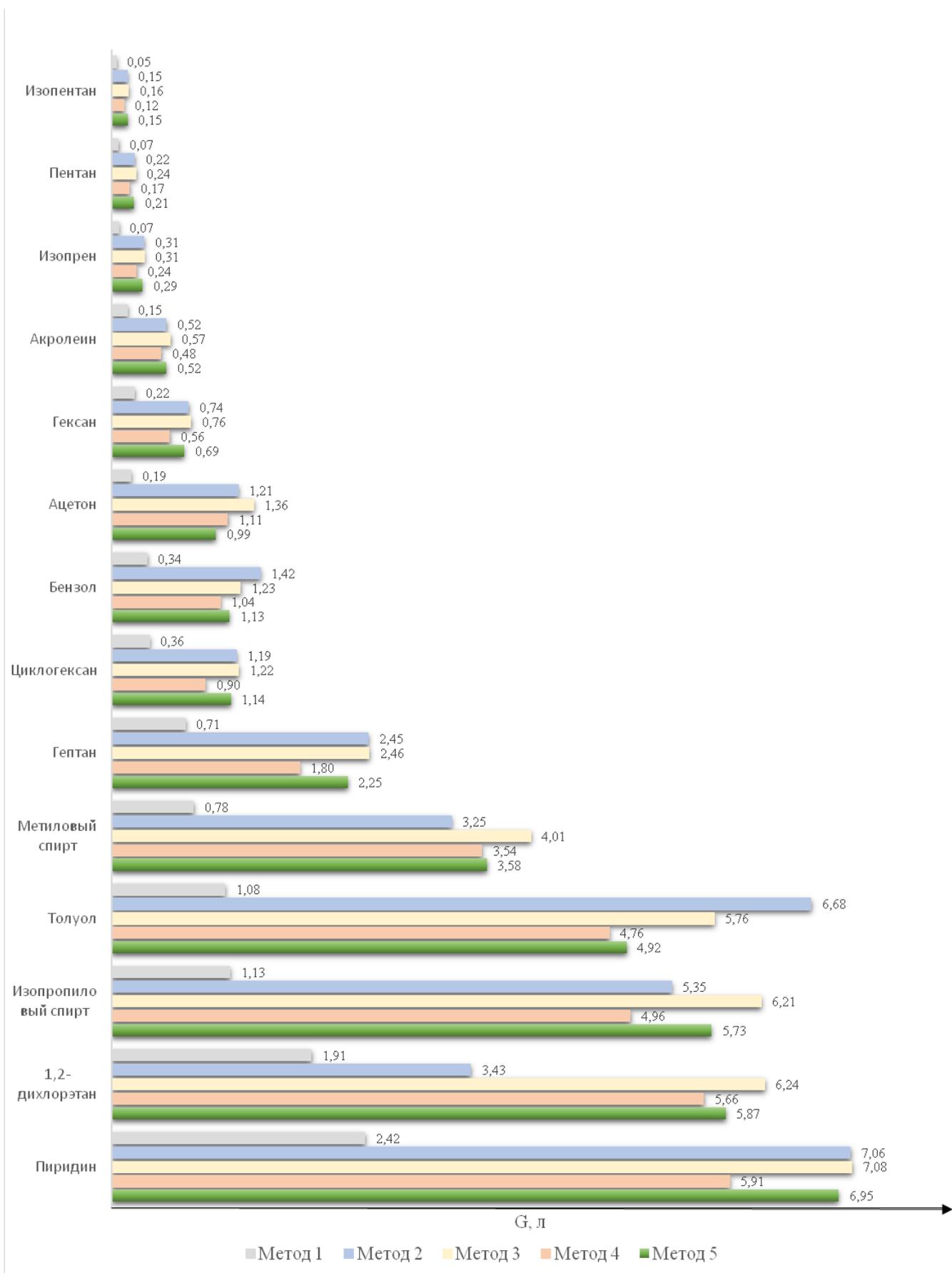


Рис. 1. Максимально допустимое количество ЛВЖ для помещений объемом 50 м³



Продолжение рис. 1 Максимально допустимое количество ЛВЖ для помещений объемом 50 м<sup>3</sup>

Так же в ходе исследования была выявлена следующая закономерность: наиболее опасными ЛВЖ, которые необходимо хранить в небольших количествах для отнесения помещений к категориям В, являются жидкости, имеющие отрицательную температуру вспышки, зависящую от количества и видов атомных связей в молекулах веществ.

#### **Заключение**

По данным наблюдениям, можно с уверенностью сказать, что для определения максимально допустимого количества ЛВЖ при отнесении помещений к категориям В наиболее точным и лучшим выбором при отсутствии экспериментальных данных является расчет по методу 2, использующий аддитивную формулу коэффициента диффузии. Метод 1, основанный на СНиП П-М.2-72, является неактуальным и дает сильно заниженные результаты. Метод 3 так же дает достаточно близкие к эталонным значения и рекомендуется к использованию. А метод 4 может послужить хорошей альтернативой при отсутствии значений коэффициентов диффузии, но необходимо принимать во внимание, что расчетные значения могут оказаться заниженными.

#### **Список литературы**

1. US Chemical Safety and Hazard Investigation Board [Электронный ресурс] сайт. — URL <http://www.csb.gov>. (дата обращения 18.05.2022).
2. СНиП П-М.2-72. Производственные здания промышленных предприятий. Нормы проектирования, 1972 г.
3. СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности, 2009 г.
4. Г.В. Макаров, Л.М. Пустовалова, А.Г. Федякин. Методические указания по определению категории лабораторий и помещений МХТИ им. Д.И. Менделеева по взрывной, взрыво-пожарной и пожарной опасности // МХТИ им. Д.И. Менделеева – 1977, 15 с.
5. А. Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Асс. «Пожнаука», 2004 г. – Ч.2. – 774 с.
6. Учебно-методическое пособие, Методы расчета показателей пожарной опасности газов и жидкостей.// УВАУ ГА, Ульяновск, 2005, с. 37.
7. В. М. Рамм. Абсорбция газов // Химия – 1976.- с. 70-72.

УДК 678.5

Кузина Е.А., Ильичева Н.Н., Степанова Е.Р.

**ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТА К-7 НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАУЧУКА СКДМ-80 С ХИНОЛОВЫМ ЭФИРОМ**

Кузина Екатерина Андреевна – студентка 5-го курса обучения кафедры химии и технологии высокомолекулярных веществ;

Ильичева Наталья Николаевна – ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных веществ; ilicheva.n.n@muctr.ru

Степанова Евгения Романовна – ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных веществ; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрено влияние продукта К-7 разных производителей на константу скорости нарастания вязкости и энергию активации начальной стадии процесса взаимодействия каучука СКДМ-80 с хиноловым эфиром ЭХ-1. Показано, что введение в состав связующего продукта К-7 производства ГНИИХТЭОС снижает константу нарастания вязкости в 15,5 раз и увеличивает энергию активации в 1,7 раза, в отличие от продукта К-7 производства АО ТОС.*

*Ключевые слова: реокинетика, хиноловый эфир, полибутадиеновый каучук, отверждение, энергия активации.*

**INFLUENCE OF K-7 PRODUCT ON THE INTERACTION OF SKDM-80 RUBBER WITH QUINOL ETHER**

Kuzina E.A., Illicheva N.N., Stepanova E.R.

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article considers the influence of the K-7 product from different manufacturers on the rate constant of viscosity increase and the activation energy of the initial stage of the process of interaction of rubber SKDM-80 with quinol ether EH-1. It is shown that the introduction of the binder product K-7 produced by GNIICHTEOS into the composition reduces the viscosity increase constant by 15.5 times and increases the activation energy by 1.7 times, in contrast to the product K-7 produced by JSC TOS. ...*

*Key words: rheokinetics, quinol ether, polybutadiene rubber, curing, activation energy.*

**Введение**

Физико-механические характеристики наполненных композитов во многом определяются свойствами полимерного связующего и его компонентным составом. При исследовании механических свойств изделий на основе каучука СКДМ-80 было замечено, что при смене производителя продукта К-7, входящего в состав полимерного связующего, механический модуль композита уменьшается. Было высказано предположение, что это, возможно, связано с выводом части отвердителя из сферы реакции с каучуком. В связи с этим целью данной работы явилось исследование влияния продукта К-7 разных производителей на скорость и энергию активации начальной стадии процесса отверждения каучука СКДМ-80 хиноловым эфиром ЭХ-1.

**Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования использовали композиции на основе полибутадиенового маслonaполненного каучука СКДМ-80. Содержание хинолового эфира ЭХ-1 и продукта К-7 в композициях составляло 1,71 и 2,56 % масс. Исследования проводили с двумя образцами продукта К-7 производства АО ТОС (п.6/11) и ГНИИХТЭОС (п. 4/21). Влияние продукта К-7 на процесс взаимодействия СКДМ-80 с хиноловым эфиром оценивали по изменению вязкости композиции в процессе термостатирования при постоянной температуре с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2.1» (VEB MLW, Германия) с

рабочим узлом конус-плоскость. Отверждение полимера проводили до начала гелеобразования. Метод ротационной вискозиметрии позволяет регистрировать изменение вязкости композиции в достаточно широком диапазоне [1].

На рис.1 приведены реологические кривые взаимодействия каучука СКДМ-80 с хиноловым эфиром ЭХ-1 без продукта К-7 и в его присутствии. Введение в состав связующего продукта К-7 приводит к увеличению индукционного периода и замедлению процесса отверждения полибутадиенового каучука хиноловым эфиром. Зависимость вязкости от времени термостатирования удовлетворительно описывается экспоненциальным уравнением:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k_{\eta} t) \quad (1),$$

где  $\eta_0$  – начальная вязкость,  $k_{\eta}$  – константа скорости нарастания вязкости,  $t$  – время термостатирования.

Для определения энергии активации взаимодействия каучука СКДМ-80 и хинолового эфира исследования вязкости проводили при трех температурах. Увеличение вязкости полимерной композиции до потери ее текучести, то есть до точки гелеобразования относится к ранней стадии процесса отверждения. Константу нарастания вязкости исследованных систем при всех температурах определяли графическим способом по углу наклона прямой к оси абсцисс из зависимости, полученной путем логарифмирования уравнения (1):

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k_{\eta} \cdot t \quad (2)$$

На рис.1 в качестве примера приведены зависимости  $\ln \eta=f(t)$  для композиции, не содержащей продукт К-7, испытанной при трех разных температурах. Для композиций, содержащих продукт К-7 п. 6/11 и п.4/21, зависимости  $\ln \eta=f(t)$  выглядят аналогично.

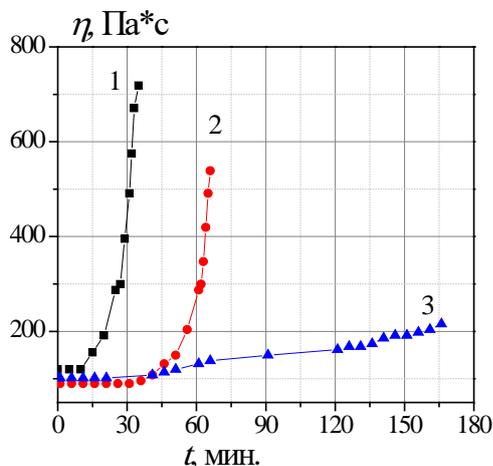


Рис.1 Зависимость вязкости от времени термостатирования при 70°C композиции СКДМ-80+ЭХ-1 без продукта К-7(1) и, содержащих продукт К-7 п. 6/11 (2) и п.4/21 (3).

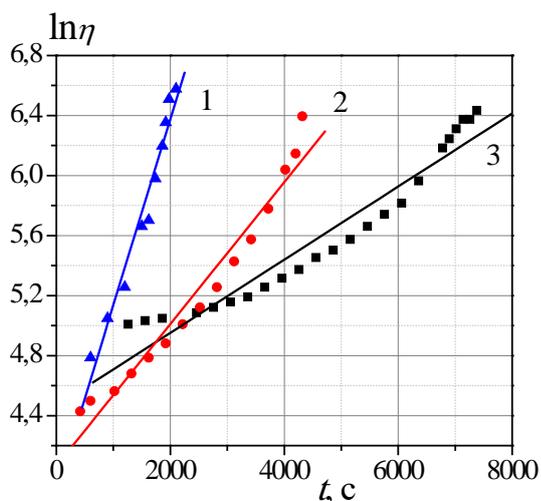


Рис.2 Зависимость  $\ln \eta=f(t)$  композиции СКДМ-80+ЭХ-1 при температурах (°C): 1 – 70; 2 – 65; 3 – 60.

В таблице 1 приведены значения констант нарастания вязкости для всех исследованных систем.

Таблица 1. Константа скорости нарастания вязкости композиции СКДМ-80+ЭХ-1, содержащей продукт К-7.

| Производитель продукта К-7 | Константа скорости нарастания вязкости $\eta \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$ |       |       |       |       |
|----------------------------|---|-------|-------|-------|-------|
|                            | 60 °C   | 65 °C | 70 °C | 75 °C | 80 °C |
| Без продукта К-7           | 2,44  | 4,73  | 12,40 | -     | -     |
| п. 6/11                    | -   | 2,28  | 8,50  | 11,20 | -     |
| п. 4/21                    | -   | -     | 0,80  | 4,70  | 10,1  |

Значения константы скорости нарастания вязкости с увеличением температуры термостатирования увеличиваются для всех исследованных композиций. Введение в состав композиции продукта К-7 приводит к снижению скорости реакции взаимодействия каучука СКДМ-80 с хиноловым эфиром. Наиболее существенно это снижение наблюдается для композиции, содержащей продукт К-7 п. 4/21.

Температурная зависимость скорости нарастания вязкости при отверждении полимера, характеризуемая значением  $k_{\eta}$  может быть представлена уравнением Аррениуса:

$$k_{\eta} = k_0 \cdot \exp(E_{\eta}/RT) \quad (3),$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_{\eta}$  – эффективная энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, К.

Эффективную энергию активации процесса отверждения на начальной стадии взаимодействия полимера и отвердителя можно найти путем логарифмирования уравнения (3):

$$\ln k_{\eta} = \ln k_0 + E_{\eta}/(RT) \quad (4)$$

и построением зависимости (4) в полулогарифмических координатах  $\ln k_{\eta}=f(1/T)$  (рис. 3).

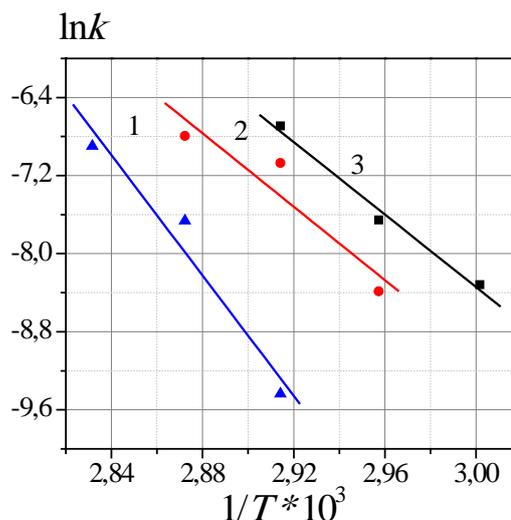


Рис.3 Зависимость логарифма константы нарастания вязкости от обратной температуры композиции СКДМ-80+ЭХ-1, содержащей образцы продукта К-7:

1 – п. 4/21; 2 – п. 6/11; 3 – без продукта К-7

В таблице 2 приведены значения энергии активации начальной стадии отверждения всех исследованных систем.

Таблица 2. Энергия активации композиции СКДМ-80+ЭХ-1, содержащей различные образцы продукта К-7.

| Образец продукта К-7 | Энергия активации, $E_a$ , кДж/моль | Коэффициент корреляции R |
|----------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| без К-7              | 154,5                               | 0,993                    |
| 6/11                 | 156,3                               | 0,938                    |
| 4/21                 | 256,3                               | 0,977                    |

Энергия активации начальной стадии взаимодействия каучука с хиноловым эфиром в отсутствие продукта К-7 и в присутствии образца К-7 производства п.6/11 практически одинаковы и в 1,7 раза меньше, чем энергия активации взаимодействия СКДМ-80 с ЭХ-1 в присутствии продукта К-7 п. 4/21. Ранее работами, проведенными в РХТУ им. Д.И.Менделеева, было показано, что в продукте К-7 производства ГНИИХТЭОС присутствует избыточное количество исходных аминов, применяемых при синтезе продукта К-7 [2]. Сплавление образца продукта К-7 п. 4/21 с олеиновой кислотой способствует уменьшению количества свободных аминов. Наличие этой смеси в композиции СКДМ-80+ЭХ-1 приводит к существенному снижению энергии активации ~ в два раза до 134,3 кДж/моль, при этом при 70°C константа

скорости нарастания вязкости возрастает более чем в 4 раза с 0,80 до  $3,48 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

### Заключение

Исследовано влияние продукта К-7 разных производителей на константу скорости нарастания вязкости и энергию активации начальной стадии процесса отверждения каучука СКДМ-80 с хиноловым эфиром ЭХ-1. Показано, что введение в состав связующего продукта К-7 производства ГНИИХТЭОС снижает константу нарастания вязкости в 15,5 раз и увеличивает энергию активации в 1,7 раза, в отличие от продукта К-7 производства АО ТОС.

### Список литературы

1. Исследование влияния полисульфона на реокинетические закономерности процесса отверждения эпоксиаминного связующего/ Р.И. Сопотов [и др.] //Химическая промышленность сегодня. – 2016. – №4. – С.20-28
2. Использование обращенно-фазовой ВЭЖХ для качественного и количественного контроля получения N-октадецил-1,3-диаминопропана/ М.А. Солдатов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т.74. – № 2. – с. 97-102.

УДК 614.849

Козлов К.С., Аносова Е.Б.

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ ШАТУРСКОГО РАЙОНА МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Козлов Кирилл Сергеевич – магистр 1-го года обучения кафедры техносферной безопасности; kir01998@mail.ru.

Аносова Евгения Борисовна – кандидат технических наук, доцент кафедры техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Для образцов древесины, произрастающих в Шатурском районе Московской области был проведен термический анализ и испытания для определения температурных характеристик пожароопасности.**Ключевые слова: пожаробезопасность, древесина, термический анализ, лесные пожары, воспламенение*

## ANALYSIS OF CHEMICAL DESTRUCTION OF WOOD

Kozlov K.S., Anosova E.B.<sup>1</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*For wood samples growing in the Shatura district of the Moscow region, thermal analysis and tests were carried out to determine the temperature characteristics of fire hazard.**Key words: fire safety, wood, thermal analysis, forest fires, ignition*

## Введение

Лесные пожары являются одной из распространенных причин чрезвычайных ситуаций природного характера в России. Лесной пожар – самопроизвольное или спровоцированное человеком возгорание в лесных экосистемах.

На территории лесного фонда России ежегодно регистрируется от 10 до 30 тыс. лесных пожаров, а за последние 20 лет в среднем в России огонь проходит 10 млн га лесов ежегодно [1], что нередко принимает характер стихийных бедствий. Основная часть пройденной огнем площади приходится на районы Сибири и Дальнего Востока. В этих районах лесной пожар является лесообразовательным фактором, определяющим структуру и динамику лесного фонда. [2].

Россия входит в тройку мировых лидеров по скорости и площади утраты первозданных лесов [3] Лесные пожары угрожают и таким густонаселенным районам как Московская область. В таблице 1 представлены данные по количеству и площади лесных пожаров, произошедших в Московской области с 2016 по 2021 год.

Таблица 1. Количество пожаров и площадь возгораний за 2015-2020 год [24].

| Год  | Количество пожаров | Площадь, пройденная огнем, Га |
|------|--------------------|-------------------------------|
| 2016 | 138                | 51                            |
| 2017 | 60                 | 126,19                        |
| 2018 | 296                | 262,1                         |
| 2019 | 327                | 1206,2                        |
| 2020 | 231                | 528,66                        |
| 2021 | 355                | 591,3                         |

На рисунке 2 представлена динамика случаев возникновения лесных пожаров и площади земель, пройденных этими пожарами, в Московской области за 2016–2021 год. [2]

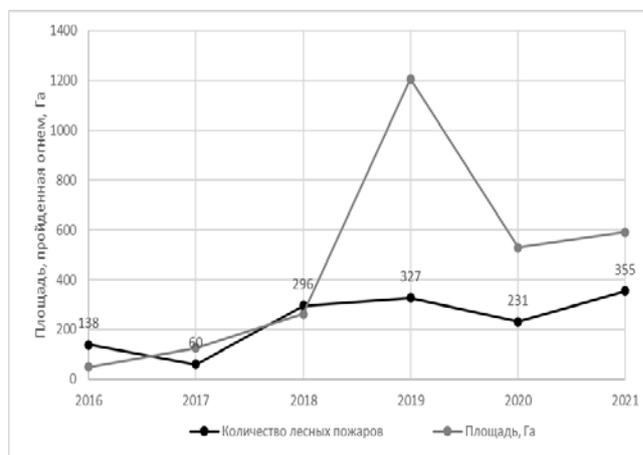


Рисунок 1. Сравнение количества лесных пожаров и их общей площади в период с 2016 по 2021 год

Одним из самых пожароопасных районов лесов Московской области является Шатурский. Поскольку пожар во многом обусловлен способностью пожарной нагрузки воспламениться и гореть, можно предположить, что свойства растительности Шатурского района могут дать представление о величине риска возникновения чрезвычайных ситуаций в пожароопасный период. Основным предметом исследования стала древесина, любезно предоставленная для исследований сотрудником кафедры доцентом Мельниковым Н.О. Целью настоящей работы является оценка поведения образцов древесины, полученной в Шатурском районе, в случае термического воздействия и определение некоторых характеристик пожароопасности с использованием методик ГОСТ 12.1.044-89. [4]

Особенности структурного строения древесины в первую очередь оказывают влияние на ее свойства. Многие параметры воспламенения и горения древесины, в основном, зависят от их теплофизических свойств. Это логично, потому что

нагрев материала при воздействии внешнего источника тепла зависит от характера реакции материала на подводимую к его поверхности энергию и от того, как осуществляется перенос тепла в нижележащие слои.

Практически во всех исследованиях, посвященных воспламенению и горению древесины, как правило, изучают такие теплофизические характеристики, как теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность и тепловую активность. Два последних показателя взаимосвязаны между собой и с плотностью древесины. Разделяют 3 основные типа плотности древесины, приведенные в таблице 2.

Таблица 2. Значение плотности различных пород древесины [5]

| Тип                         | Плотность, кг/м <sup>3</sup> | Образец              |
|-----------------------------|------------------------------|----------------------|
| Породы с малой плотностью   | <550                         | ольха, осина         |
| Породы с средней плотностью | 550-750                      | яблоня, ирга, береза |
| Породы с высокой плотностью | >750                         | слива                |

### Экспериментальная часть

В данной работе было использовано 6 образцов различных пород: береза, ирга, слива, ольха, яблоня, осина. Все они были отобраны на территории Шатурского района, на востоке Московской области. Образцы являются частями ствола дерева, покрытые корой.

В данной работе были проведены исследования образцов древесины и подлеска с применением современных физико-химических методов, таких как:

- термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГ) методы термического анализа,
- метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

Кривые ТГ-ДТГ-ДСК были получены методом синхронного термического анализа (СТА) на приборе STA 449 F3 Jupiter Netzsch, в атмосфере воздуха, масса образцов составляла 4,8 - 16,2 мг. на кафедре пожарной безопасности Академии гражданской защиты МЧС России (рис. 2–4).

Как видно из рис. 2-4, на ТГ-кривых образцов при нагревании до интервала температур (231–236) °С начинается потеря массы, достигающая при нагревании до (329–332) °С максимальной скорости, что отображается на кривых ДТГ. Первые экзотермические эффекты, сопровождающие уменьшение массы, величиной (443,9–864,2)

кДж/кг, по-видимому, свидетельствует о изменениях в образцах, связанных с разложением компонентов древесины (гемоцеллюлозы, целлюлозы, лигнина), на фрагменты, способные окисляться и гореть.

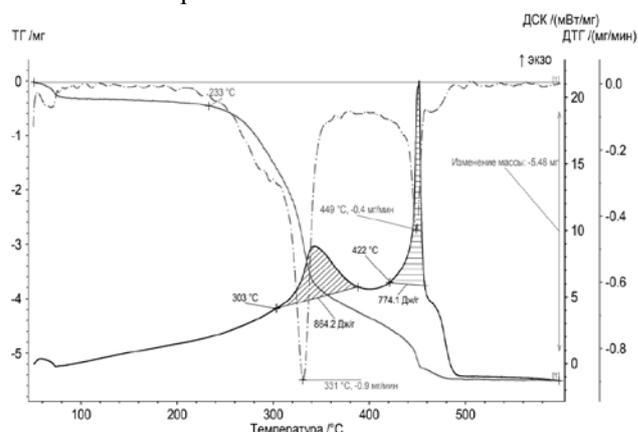


Рисунок 2. Кривые ТГ, ДТГ и ДСК для ольхи

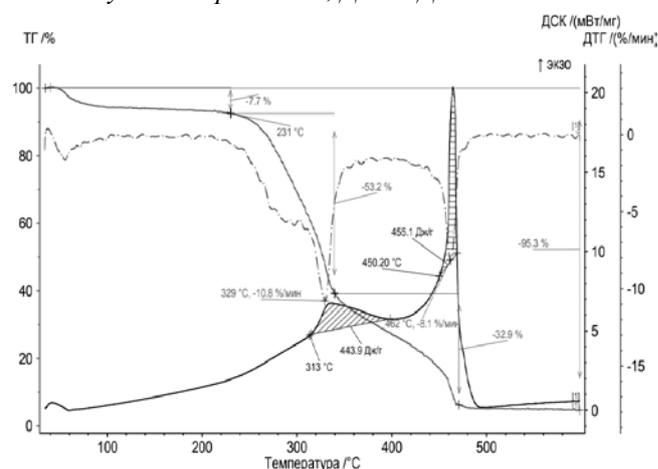


Рисунок 3. Кривые ТГ, ДТГ и ДСК для яблони

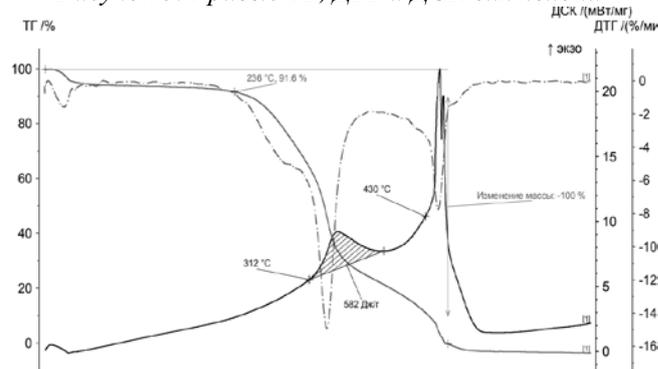


Рисунок 4. Кривые ТГ, ДТГ и ДСК для осины

Значения температуры воспламенения ( $t_v$ ) и самовоспламенения ( $t_{сам}$ ), определенные согласно методике ГОСТ, приведены в табл.3. Как видно из их значений, они наиболее близки к температуре начала уменьшения массы ( $t_{н.ум}$ ), определенной методом ДСК.

Таблица 3. Температурные характеристики, полученные согласно методикам ГОСТ и методом СТА.

| № образца | Образец | $t_{н.ум.}$ °С | $t_{н.э1.}$ °С | Величина экз эф, Дж/г | $t_{в.}$ °С | $t_{сам.}$ °С | $t_{н.э2.}$ °С | $t_{сам.}$ кора °С |
|-----------|---------|----------------|----------------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|--------------------|
| 1         | Береза  |                |                |                       | 215         | 470           |                | 495                |
| 2         | Ирга    |                |                |                       | 155         | 465           |                | 495                |
| 3         | Слива   |                |                |                       | 205         | 475           |                | 585                |
| 4         | Ольха   | 233            | 303            | 864,2                 | 185         | 493           | 422            | 565                |
| 5         | Яблоня  | 231            | 313            | 443,9                 | 225         | 495           | 450            | 515                |
| 6         | Осина   | 236            | 312            | 582                   | 175         | 485           | 430            | 505                |

Значения  $t_{сам}$  на (40–71) °С отличаются от температуры начала второго экзотермического эффекта на кривых ДСК, сопровождающегося вторым пиком интенсивного уменьшения массы на кривых ДТГ.

Таким образом, начало первого экзотермического эффекта на кривых ДСК может быть связано с процессами, переходящими в самовоспламенение при повышении температуры нагревания образцов приблизительно на 120 °С. А воспламенение связано с испарением из образца летучих соединений, способных поддерживать горение от источника.

#### Список литературы

1. Официальный сайт Всемирного Фонда Дикой Природы [Электронный ресурс] / г. Москва, 2021. URL: <https://wwf.ru/> (Дата обращения: 28.04.2022).
2. Официальный сайт Министерства чрезвычайных ситуаций Российской Федерации

[Электронный ресурс] / г. Москва, 2021. URL: <https://www.mchs.gov.ru/> (Дата обращения: 28.04.2022).

3. Официальный сайт Greenpeace в России [Электронный ресурс] / 2021 г. URL: <https://greenpeace.ru/> (Дата обращения: 29.05.2022).

4. ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения 1.– 1991 – 100с.

5. СНиП II-25-80. Деревянные конструкции: нормативно-технический материал -Москва: МРР РФ, 2011. – 88 с.

6. Официальный сайт Всемирного Фонда Дикой Природы [Электронный ресурс] / г. Москва, 2021. URL: <https://wwf.ru/> (Дата обращения: 28.04.2022).

УДК 678.5

Ермакова Е.С., Ильичева Н.Н., Степанова Е.Р.

**ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТА К-7 НА РЕОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ КАУЧУКА СКИНЛ-М**

Ермакова Екатерина Сергеевна – студентка 5-го курса обучения кафедры химии и технологии высокомолекулярных веществ; ermakovacatherine@yandex.ru.

Ильичева Наталья Николаевна – ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных веществ; ilicheva.n.n@muctr.ru

Степанова Евгения Романовна – ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных веществ; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрено влияние продукта К-7 производства ГНИИХТЭОС на процесс отверждения маслонеполненного изопренового каучука хиноловым эфиром. Методом реокинетики определены константы скорости нарастания вязкости при 65, 70 и 75°C и рассчитана энергия активации начальной стадии отверждения композиций. Установлено, что константа нарастания вязкости при 65°C и энергия активации отверждения изменяются от 2,1 до 3,4·10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup> и от 153,5 до 119,3 кДж/моль в зависимости от образца К-7.**Ключевые слова: реокинетика, константа скорости, энергия активации, отверждение, изопреновый каучук***INFLUENCE OF K-7 PRODUCT ON THE RHEOKINETIC REGULARITIES OF CURING SKINL-M RUBBER**

Ermakova E.S., Ilicheva N.N., Stepanova E.R.

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*The article considers the influence of the product K-7 produced by GNIICHTEOS on the process of curing oil-filled isoprene rubber with quinol ether. The rate constants of viscosity increase at 65, 70 and 75°C were determined by the method of rheokinetics, and the activation energy of the initial stage of composition curing was calculated. It has been established that depending on the sample K-7 the viscosity increase constant at 65°C and the curing activation energy vary from 2.1 to 3.4×10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> and from 153.5 to 119.3 kJ/mol.**Key words: rheokinetics, rate constant, activation energy, curing, isoprene rubber.***Введение**

Продукт К-7 является одним из компонентов связующего на основе маслонеполненного изопренового каучука в композициях. Он хорошо растворяется в маслонеполненном каучуке и выполняет роль реологической добавки, снижая вязкость неотвержденного композита. Продукт К-7 представляет собой смесь солей, образующуюся при нейтрализации гекса- и октадецилтриметилендиаминов, гекса- и октадециламинов технической олеиновой кислотой с нормированным содержанием эруковой и линолевой кислот [1]. Известно, что свойства композиционных материалов во многом зависят от качества используемых компонентов. В настоящее время сменился производитель продукта К-7. В связи с этим в настоящей работе исследовали влияние продукта К-7 производства ГНИИХТЭОС, являющимся в настоящее время производителем продукта К-7, на процесс отверждения маслонеполненного изопренового каучука хиноловым эфиром.

**Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования использовали композиции на основе полиизопренового маслонеполненного каучука СКИНЛ-М, в котором соотношение полимер/масло = 30/70. Содержание хинолового эфира ЭХ-1 и продукта К-7 в композициях составляло 1.58 и 1.97 % масс., соответственно. Исследования проводили с четырьмя образцами К-7 производства ГНИИХТЭОС (п. 4/21, п.

7/21, п. 10/21 и п. 11/21) и для сравнения с одним образцом К-7 производства АО ТОС (п. 6/11). Влияние различных образцов продукта К-7 на процесс отверждения изопренового каучука хиноловым эфиром оценивали по изменению вязкости композиции в процессе термостатирования при постоянной температуре с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2.1» (VEB MLW, Германия) с рабочим узлом конус-плоскость. Отверждение полимера проводили до точки гелеобразования. Метод ротационной вискозиметрии позволяет регистрировать изменение вязкости композиции в достаточно широком диапазоне [2].

На рис.1 приведены реологические кривые отверждения каучука СКИНЛ-М-70 без продукта К-7 и содержащего продукт К-7 п.4/21 производства ГНИИХТЭОС. Исследования вязкости проводили при температурах 65, 70 и 75°C. Реологические кривые отверждения остальных исследованных композиций, содержащих продукт К-7, выглядят аналогично. Увеличение вязкости полимерной композиции до потери ее текучести, то есть до точки гелеобразования, относится к ранней стадии процесса отверждения. Зависимость вязкости от времени термостатирования удовлетворительно описывается уравнением:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k_{\eta} t) \quad (1),$$

где  $\eta_0$  – начальная вязкость,  $k_{\eta}$  – константа скорости нарастания вязкости,  $t$  – время термостатирования. Константу нарастания вязкости всех исследованных систем при всех температурах можно найти путем логарифмирования уравнения (1):

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k_{\eta} \cdot t \quad (2)$$

Графическим способом из зависимости  $\ln \eta = f(t)$  по углу наклона прямой к оси абсцисс определяли величину константы нарастания вязкости (рис.2). Для остальных композиций, содержащих продукт К-7,

зависимости  $\ln \eta = f(t)$  выглядят аналогично. Коэффициент дтерминации прямых экспериментальным значениям изменяется для всех испытаний в диапазоне от 0,92 до 0,99.

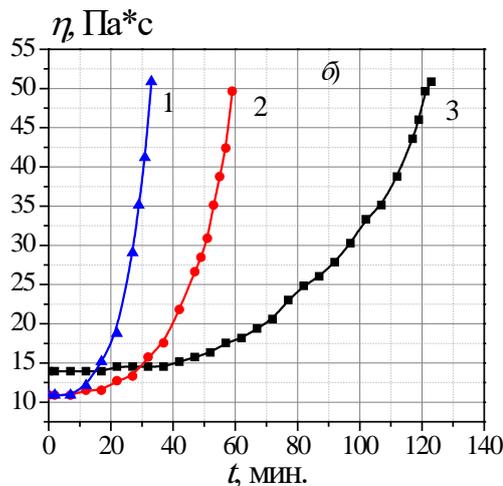
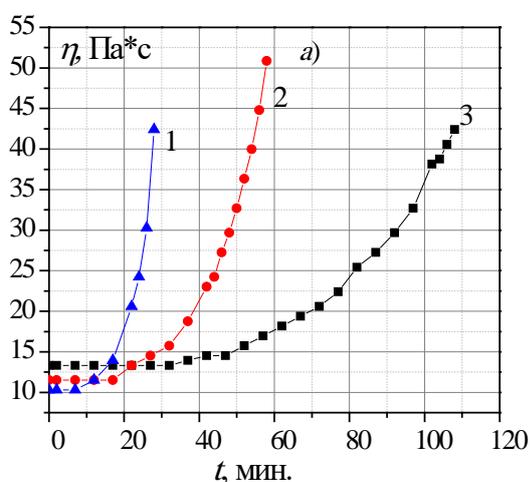


Рис.1 Зависимость вязкости от времени термостатирования композиции SKINL-M-70+ЭХ-1 (а) и содержащей продукт К-7 производства ГНИИХТЭОС (п. 4/21) (б) при температурах (°С): 1 – 75; 2 – 70; 3 – 65.

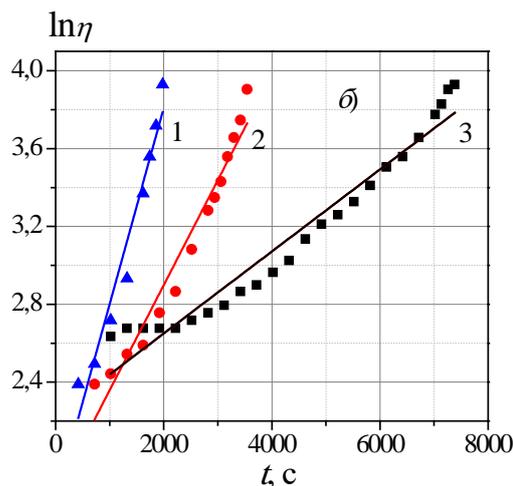
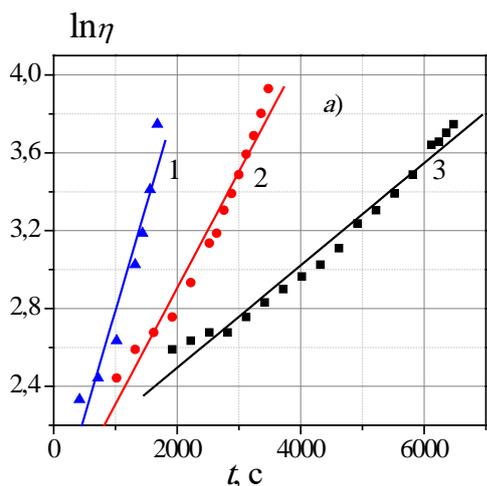


Рис.2 Зависимость  $\ln \eta = f(t)$  композиции SKINL-M-70+ЭХ-1 (а) и содержащей продукт К-7 производства ГНИИХТЭОС (п. 4/21) (б) при температурах (°С): 1 – 75; 2 – 70; 3 – 65

В таблице 1 приведены значения констант скорости нарастания вязкости для всех исследованных систем.

Таблица 1. Константа скорости нарастания вязкости композиции SKINL-M-70+ЭХ-1, содержащей различные образцы продукта К-7.

| Образец продукта К-7 | Производитель продукта К-7 | $k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$ |      |      |
|----------------------|----------------------------|-------------------------------|------|------|
|                      |                            | 65°С                          | 70°С | 75°С |
| без К-7              | -                          | 2,6                           | 6,0  | 10,8 |
| 6/11                 | АО ТОС                     | 2,4                           | 6,2  | 12,7 |
| 4/21                 | ГНИИХТЭОС                  | 2,1                           | 5,4  | 10,1 |
| 7/21                 |                            | 2,9                           | 5,9  | 10,2 |
| 10/21                |                            | 3,4                           | 6,3  | 11,3 |
| 11/21                |                            | 3,1                           | 6,4  | 12,6 |

С увеличением температуры термостатирования значения константы скорости нарастания вязкости увеличиваются для всех исследованных композиций. Введение продукта К-7 производства ГНИИХТЭОС в состав связующего приводит как к увеличению константы нарастания вязкости, так и к ее уменьшению в зависимости от конкретного образца. Наибольшее отклонение константы нарастания вязкости композиций, содержащих образцы продукта К-7, наблюдается при 65°С. Например, константа нарастания вязкости композиции, содержащей образец К-7 п.4/21, равна  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ , а для композиции с образцом К-7 п.10/21 –  $3,4 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ . Тот факт, что разница в  $k_{\eta}$  такая большая свидетельствует, вероятно, о различном компонентном составе продукта К-7.

Известно, что температурная зависимость скорости нарастания вязкости при отверждении полимера, характеризуемая значением  $k_{\eta}$ , может быть представлена уравнением Аррениуса:

$$k_{\eta} = k_0 \cdot \exp(E_{\eta}/RT) \quad (3),$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_{\eta}$  – эффективная энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, К.

Эффективную энергию активации процесса отверждения на начальной стадии взаимодействия полимера и отвердителя можно найти путем логарифмирования уравнения (3):

$$\ln k_{\eta} = \ln k_0 + E_{\eta}/(RT) \quad (4)$$

и построением зависимости (4) в полулогарифмических координатах  $\ln k_{\eta} = f(1/T)$  (рис. 3).

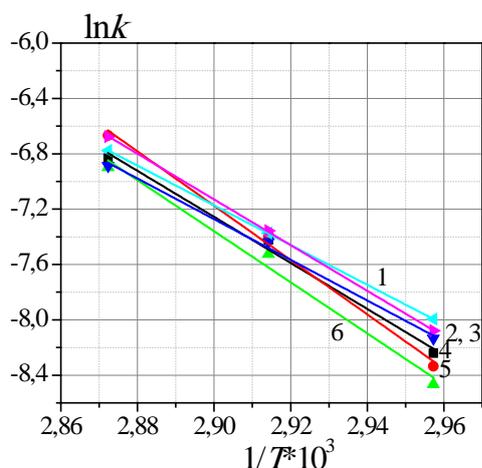


Рис.3 Зависимость логарифма константы нарастания вязкости от обратной температуры отверждения композиции СКИНЛ-М-70+ЭХ-1, содержащей образцы продукта К-7: 1 – п.11/21; 2 – 10/21; 3 – 7/21; 4 – без продукта К-7; 5 – п.6/11; 6 – п.4/21.

В таблице 2 приведены значения энергии активации начальной стадии отверждения всех исследованных систем.

При введении в состав композиции продукта К-7 производства ГНИИХТЭОС энергия активации начальной стадии процесса отверждения

полиизопренового каучука изменяется в зависимости от образца К-7 не более чем на  $\pm 16\%$ .

Таблица 2. Энергия активации композиции СКИНЛ-М-70+ЭХ-1, содержащей образцы продукта К-7.

| Образец продукта К-7 | Энергия активации, $E_a$ , кДж/моль | Коэффициент корреляции R |
|----------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| без К-7              | 138,3                               | 0,996                    |
| 6/11                 | 163,2                               | 0,997                    |
| 4/21                 | 153,5                               | 0,978                    |
| 7/21                 | 122,2                               | 0,993                    |
| 10/21                | 119,3                               | 0,999                    |
| 11/21                | 137,3                               | 0,999                    |

### Заключение

Методом реокинетики исследовано влияние продукта К-7 производства ГНИИХТЭОС на процесс отверждения маслонеполненного изопренового каучука хиноловым эфиром. Определены константы скорости нарастания вязкости и рассчитана энергия активации начальной стадии отверждения композиций. Установлено, что образцы продукта К-7 производства ГНИИХТЭОС по-разному влияют на константу нарастания вязкости и энергию активации отверждения маслонеполненного изопренового каучука, так  $k_{\eta}$  при  $65^{\circ}\text{C}$  изменяется от 2,1 до  $3,4 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ , а энергия активации от 153,5 до 119,3 кДж/моль в зависимости от образца К-7.

### Список литературы

1. Использование обращенно-фазовой ВЭЖХ для качественного и количественного контроля получения N-октадецил-1,3-диаминопропана/ М.А. Солдатов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т.74. – № 2. – с. 97-102.
2. Исследование влияния полисульфона на реокинетические закономерности процесса отверждения эпоксиаминного связующего/ Р.И. Сопотов [и др.] //Химическая промышленность сегодня. – 2016. – №4. – С.20-28

УДК 547.883.792

Ермаков А.В., Мануйлова А.М., Рудаков Г.Ф.

## СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ 3-(3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-b][1,2,4,5]ТЕТРАЗИН-7-АМИНОВ

Ермаков Антон Вячеславович – студент 6 курса кафедры химии и технологии органических соединений азота.  
Мануйлова Анастасия Михайловна – студент 5 курса кафедры химии и технологии органических соединений азота.

Рудаков Геннадий Федорович – доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота;  
rudakov.g.f@mustr.ru.

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

Разработан двух-стадийный метод получения N-замещенных 3-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)-[1,2,4]триазоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразин-7-аминов из 3,6-бис(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина и 1-алкилгуанидинов. Все соединения были идентифицированы с помощью ИК, ЯМР-спектроскопии и МС-анализа.

Ключевые слова: [1,2,4]триазоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразины, 1,2,4,5-тетразины, 1-алкилгуанидины, нуклеофильное замещение, циклизация.

## THE SYNTHESIS OF N-SUBSTITUTED 3-(3,5-DIMETHYL-1H-PYRAZOL-1-YL)-[1,2,4]TRIAZOLO[1,5-b][1,2,4,5]TETRAZIN-7-AMINES

Ermakov A.V., Manuylova A.M., Rudakov G.F.

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

A two-stage method for the preparation of N-substituted 3-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-b][1,2,4,5]tetrazine-7-amines from 3,6-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine and 1-alkylguanidines have been developed. All compounds were identified by FTIR, NMR spectroscopy, and MS analysis.

Key words: [1,2,4]triazolo[1,5-b][1,2,4,5]tetrazines, 1,2,4,5-tetrazines, 1-alkylguanidines, nucleophilic substitution, cyclization.

## Введение

Аннелированные 1,2,4-триазоло-1,2,4,5-тетразины представляют собой перспективные структурные блоки для получения как энергонасыщенных систем, так и биологически активных соединений (БАС). Полученный к настоящему времени широкий ряд 3,6-замещенных [1,2,4]триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразинов (I, рис. 1) убедительно показывает возможности данной гетероциклической системы при целенаправленном получении энергоемких материалов (ЭМ) с определенными практическими свойствами. Введение в 3 и/или 6 положение некоторых функциональных групп (NH<sub>2</sub>, NHNH<sub>2</sub>, NHC(=NH)NH<sub>2</sub>, NHHet) и эксплозофорных фрагментов (NHNO<sub>2</sub>, N=N, N<sub>3</sub>) позволяет получать термостойкие, малочувствительные, мощные или иницирующие соединения [1-4]. В то же время установлено, что некоторые производные триазолотетразина I обладают антибактериальной [5], противотуберкулезной [6] и цитостатической активностью [7-9].

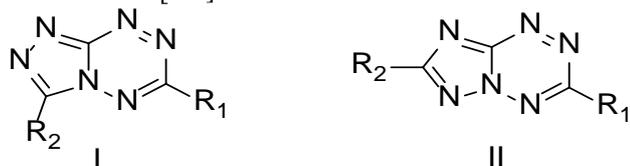


Рис. 1 Структуры изомерных [1,2,4]триазоло[1,2,4,5]тетразинов

[1,2,4]Триазоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразины (II, рис.1) могут быть использованы для аналогичных целей.

3-(3,5-Диметил-1Н-пиразол-1-ил)-

[1,2,4]триазоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразин (II, R<sub>2</sub>=H, R<sub>1</sub>=3,5-диметилпиразол-1-ил), впервые полученный из 6-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амина, проявляет высокую реакционную способность в условиях нуклеофильного замещения диметилпиразольного фрагмента различными N- и O-нуклеофилами [10]. Оценка антимикробной активности полученных соединений, проведенная в университете Квинсленда (Австралия), показала наличие в данном ряду структур, обладающих высокой ингибирующей способностью в отношении к *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*, *Cryptococcus neoformans* var. *Grubii*. Некоторые производные триазолотетразина II проявляют фунгиостатическую активность по отношению к *Trichophyton*, *Epidermophyton*, *Microsporum* [11]. Полученные результаты указывают на высокую значимость работ, посвященных изучению особенностей синтеза и функционализации замещенных [1,2,4]триазоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразинов.

## Экспериментальная часть

Синтез 7-амино[1,2,4]триазоло[1,2,4,5]тетразинов (II, R<sub>2</sub>=NH<sub>2</sub>) может быть осуществлен путем термолитического замещения тетразолиламинотетразинов в полифосфорной кислоте. На примере 6-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)-N-(1Н-тетразол-5-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амина было показано, что реакция

протекает недостаточно селективно. Наряду с целевым 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-[1,2,4]триазоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразин-7-амином, в зависимости от условий, образуется от 3 до 7% изомерного 6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-[1,2,4]триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин-3-амина [11], что предопределяет последующую препаративную очистку. Кроме этого, в литературе отсутствует универсальный метод синтеза 6-замещенных (тетразол-5-иламино)-1,2,4,5-тетразинов. Это заставило нас разработать альтернативный метод получения производных 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-[1,2,4]триазоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразин-7-амина (6) из замещенных (1,2,4,5-тетразин-3-ил)гуанидинов (5).

В качестве исходных продуктов использовали 3,6-бис(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин (4) и гидрохлориды гуанидинов 3, которые в свою очередь получали из гидрохлорида 3,5-диметил-1H-пиразол-1-карбосимидамида (2) в соответствии со схемой 1. Для оценки синтетических возможностей изучаемого метода были использованы бензиламин (R=Bn), 4-фторбензиламин (R=4-FBn), пиперониламин (R=Piperonyl) и циклогексиламин (R=Cy). Реакции проводили при нагревании в ацетонитриле. За ходом процесса следили методом

ЖХ-МС. После исчезновения продукта 2 (5-7 ч) реакционную массу охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали CH<sub>3</sub>CN и сушили. Аналитические образцы были получены после перекристаллизации гуанидинов 3a-d из смеси EtOH-CH<sub>3</sub>CN.

Тетразинилгуанидины 5a-e получали при смешении эквимольных количеств реагентов в ацетонитриле при комнатной температуре в присутствии 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) или триэтиламина (TEA) (схема 2). Методом ЖХ-МС (ESI) было установлено, что наряду с целевыми тетразинилгуанидинами в данной реакции образуются дизамещенные гуанидины (рис. 2). Проведенная оптимизация показала, что селективность процесса достигается при рассредоточенной дозировке (1 ч) тетразина 4 к суспензии гидрохлорида гуанидина и использовании в качестве основания DBU. После удаления растворителя осадок промывали последовательно водой, смесью этилацетат-гексан (1:5 об.) и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 100°C. В результате с высоким выходом (80-92%) были получены тетразинилгуанидины 5a-e в виде окрашенных в красный цвет твердых продуктов.

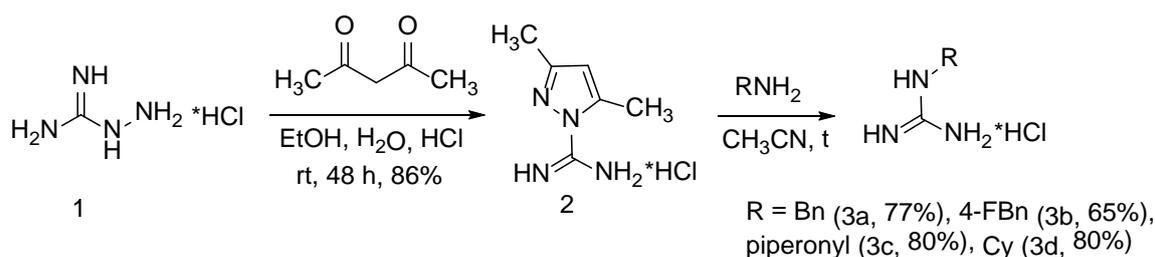


Схема 1 Синтез 1-алкилгуанидинов

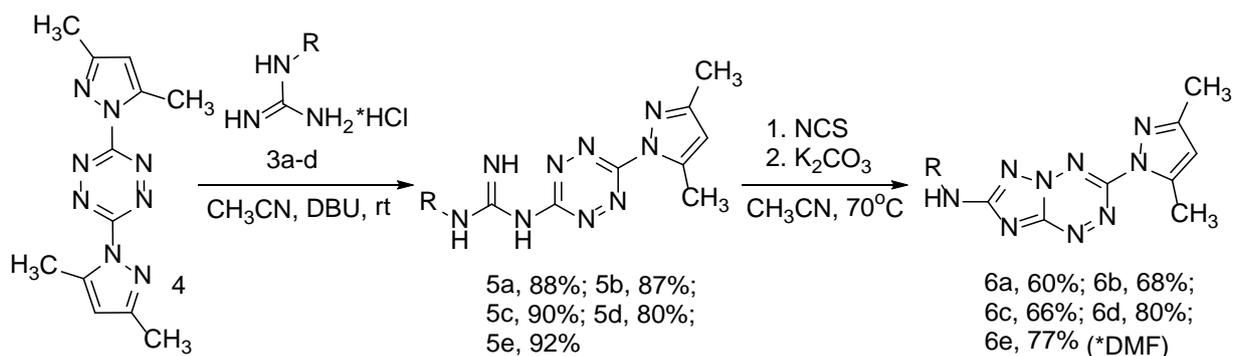


Схема 2 Синтез производных 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-[1,2,4]триазоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразин-7-амина (6)

Циклизацию тетразинилгуанидинов 5a-e проводили ступенчато при нагревании в ацетонитриле. Вначале прибавляли N-хлорсукцинимид (NCS), а через 10 мин водный раствор карбоната калия (схема 2). После выдержки смесь охлаждали, растворитель удаляли под разрежением водоструйного насоса, а остаток промывали водой и хроматографировали через слой силикагеля. ЖХ-МС анализ показал, что реакция протекает достаточно селективно, а

образование [4,3-b]-изомеров не превышает 3%. Выход целевых соединений 6a-e составил 60-80%. Триазолотетразины 6a-e были охарактеризованы на основании результатов ИК, ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) и масс-спектрологии (MS/EI). Они представляют собой кристаллические соединения, окрашенные в оранжевый цвет ( $\lambda_{\max}$  437-440 нм, CH<sub>3</sub>CN). В ИК спектрах продуктов присутствуют полосы в области валентных колебаний связи N-H (3258–3350 см<sup>-1</sup>). В

$^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО-*d*6) спектрах резонансные сигналы протона аминогрупп находятся в слабом поле (8.60-9.16 м.д.), а протоны диметилпиразольного фрагмента в области 6.21 (с, 1H, =CH), 2.49 и 2.24 м.д. (с, по 3H, CH<sub>3</sub>). В спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР новых соединений обнаруживаются все виды атомов углерода. В условиях электрораспыления (ЖХ-МС) триазолотетразины ба-д ионизируются однозначно как в положительных ([M+H]<sup>+</sup>), так отрицательных ([M-H]<sup>-</sup>) ионах.

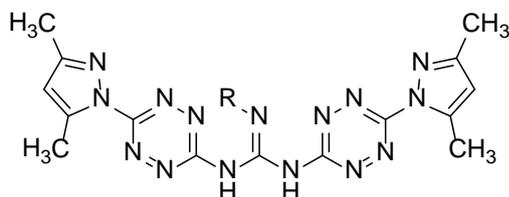


Рис. 2 Возможное строение побочных дитетразинилгуанидинов

### Заключение

Изучены особенности получения производных [1,2,4]триазоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразин-7-амина из (1,2,4,5-тетразин-3-ил)гуанидинов. Получены и охарактеризованы при помощи комплекса физико-химических методов новые представители аннелированных триазолотетразинов, пригодные для дальнейшей оценки связи их строения с биологической активностью.

### Список литературы

- Liu Y., Zhao G., Tang Y., Zhang J., Hu L., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. M. Multipurpose [1,2,4]triazolo[4,3-*b*][1,2,4,5]tetrazine-based energetic materials // *J. Mater. Chem. A* – 2019. – Vol. 7 (13). – P. 7875-7884.
- Hu L., He Ch., Zhao G., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. M. Selecting Suitable Substituents for Energetic Materials Based on a Fused Triazolo-[1,2,4,5]tetrazine Ring // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2020. – Vol. 3. – P. 5510-5516.
- Palysaeva N. V., Kumpan K. P., Struchkova M. I., Dalinger I. L., Kormanov A. V., Aleksandrova N. S., Chernyshev V. M., Pyreu D. F., Saponitsky K. Y., Sheremetev A. B. A direct approach to a 6-hetarylnitrosamino[1,2,4]triazolo[4,3-*b*][1,2,4,5]tetrazine library // *Org. Lett.* – 2014. – Vol. 16 (2). – P. 406-409.

- Efimova P. A., Boroдавина A. D., Rudaков G. Ф., Жилин В. Ф. Синтез энергоемких материалов на основе 1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразина // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2012. – Т. 26. – №2 (131). – С. 105-108.
- Ishmetova R. I., Ignatenko N. K., Korotina A. V. et al. Synthesis and biological activity of 3-guanidino-6-R-imidazo[1,2-*b*]- and 6-guanidino-3-R-[1,2,4]triazolo[4,3-*b*][1,2,4,5]tetrazines // *Russ. Chem. Bull.* – 2018. – Vol. 67. – P. 2079-2087.
- Ishmetova R. I., Ganebnykh I. N., Ignatenko N. K. et al. Synthesis and tuberculostatic activity of new 3-alkylthio-6-R-[1,2,4]triazolo[4,3-*b*][1,2,4,5]tetrazines // *Russ. Chem. Bull.* – 2021. – Vol. 70. – P. 1093-1098.
- Xu F., Yang Z. Z., Jiang J. R. et al/ Synthesis, antitumor evaluation and molecular docking studies of [1,2,4]triazolo[4,3-*b*][1,2,4,5]tetrazine derivatives // *Bioorganic & medicinal chemistry letters.* – 2016. – Vol. 26. – №13 – P. 3042-3047.
- Xu F. Yang Z. Z., Ke Z. L. et al. Synthesis, antitumor evaluation and 3D-QSAR studies of [1, 2, 4] triazolo [4,3-*b*][1, 2, 4, 5] tetrazine derivatives // *Bioorganic & medicinal chemistry letters.* – 2016. – Vol. 26. – №. 19. – P. 4580-4586.
- Wu X., Xu F., Yang, Z. et al. Synthesis, biological evaluation, and molecular docking of ((4-([1, 2, 4] triazolo [4, 3-*b*][1, 2, 4, 5] tetrazin-6-yl) piperazin-1-yl) methyl) benzohydrazide derivatives // *Journal of Chemical Research.* – 2020. – Vol. 44. – №. 9-10. – P. 543-550.
- Рудаков Г. Ф., Анфимова К. А., Дубовис М. В. Синтез и антимикробная активность замещенных [1,2,4]триазоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразинов, Сборник тезисов V Всероссийской конференции по органической химии, г. Владикавказ, 2018, с. 444.
- Korotina A. V., Tolshchina S. G., Ishmetova R. I. et al. Synthesis of novel [1,2,4]triazolo[1,5-*b*][1,2,4,5]tetrazines and investigation of their fungistatic activity // *Beilstein journal of organic chemistry.* – 2022. – Vol. 18. – №. 1. – P. 243-250.
- Спесивцева В. А., Андреева И. А., Рудаков Г. Ф. Синтез производных 7-амино[1, 2, 4]триазоло[1,5-*b*][1, 2, 4, 5]тетразина // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2018. – Т. 32. – №. 10 (206). – С. 118-120.

УДК 544.45

Губина А.О., Смирнова А.Д., Синдицкий В.П., Парахин В.В., Смирнов Г.А.

## ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД АЛКИЛНИТРАМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕНТАНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

Губина Анна Олеговна - студентка V курса кафедры химии и технологии органических соединений азота  
Смирнова Анастасия Дмитриевна - аспирантка кафедры химии и технологии органических соединений азота  
Синдицкий Валерий Петрович – доктор химических наук, заведующий кафедрой Химии и технологии органических соединений азота, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9. e-mail: vps@muctr.ru

Парахин Владимир Валерьевич - кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория органического синтеза ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия.

Смирнов Геннадий Александрович – доктор химических наук, заведующий лабораторией органического синтеза ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия.

*В статье исследован термический распад алкилнитраминовых производных пентанитрогексаазаизовюрцитана методами изотермической и неизотермической кинетики. Обнаружено, что введение алкилнитраминовых заместителей в гексаазаизовюрцитановый каркас приводит к нарушению симметрии и как результат к падению термической стабильности.*

*Ключевые слова: термический распад, энергетические материалы, гексаазаизовюрцитан*

## THERMAL DECOMPOSITION OF ALKYLNITRAMINE DERIVATIVES OF PENTANITROHEXAAZAISOWURTZITANE

Gubina A.O.,<sup>1</sup> Smirnova A.D.,<sup>1</sup> Sinditskii V.P.,<sup>1</sup> Parakhin V.V.,<sup>2</sup> Smirnov G.A.<sup>2</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup> Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow, Russian Federation

*The thermal decomposition of alkylnitramine derivatives of pentanitrohexaazaisowurtzitane was studied by the methods of isothermal and nonisothermal kinetics. It was found that the introduction of alkylnitramine substituents into the hexaazaisowurtzitane framework leads to symmetry breaking and, as a result, to a drop in thermal stability.*

*Key words: thermal decomposition, energetic materials, hexaazaisowurtzitane*

## Введение

В последнее время в ИОХ РАН было разработано и синтезировано новое семейство энергетических соединений, в которых алкилнитраминовый фрагмент соединен с высокоэнергетическим пентанитрогексаазаизовюрцитаном [1] (рис.1). Наиболее привлекательными из них являются N-метил-N-[(2,6,8,10,12-пентанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан-4-ил)метил]нитрамид (1), 2-нитро-1-[(2,6,8,10,12-пентанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан-4-ил)метил(2-(нитрамино)этил)](нитрамино)метил}гуанидин (2) и N,N'-бис[(2,6,8,10,12-пентанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан-4-ил)метил]нитрамид (3). Они имеют высокую плотность (1,8–1,92 г см<sup>-3</sup>), удовлетворительную теплостойкостью и высокую энтальпию образования (626-992 кДж·кг<sup>-1</sup>) (Табл.1). Более того, они оказались наиболее нечувствительными среди известных производных гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20) и в 2/4 раза более безопасны при ударе/трении, чем CL-20. Сочетание таких свойств делает эти материалы перспективными для использования в высокоэнергетических конденсированных системах. Однако их термическая стабильность определялась только с помощью ДСК в неизотермических условиях. Целью данной работы было исследование термической стабильности 1-3 в изотермических условиях с помощью компенсационных манометров Бурдона.

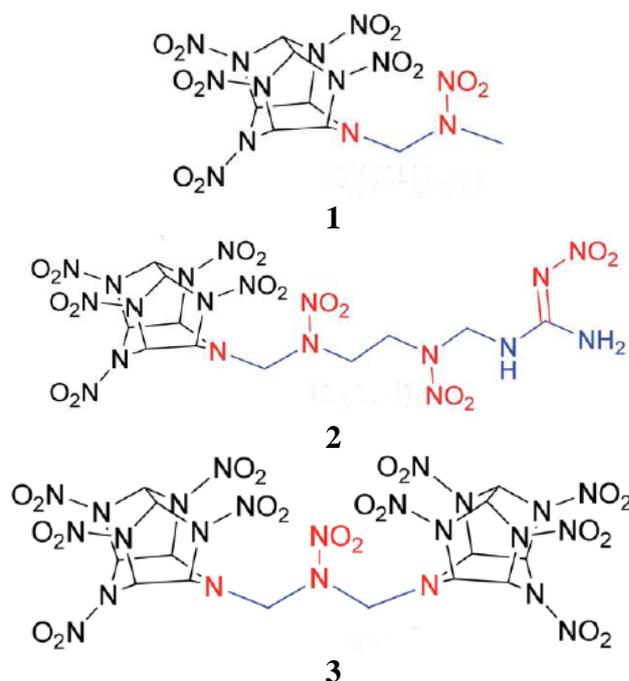


Рис.1. Структурные формулы исследуемых веществ

## Обсуждение результатов

Согласно дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) соединения 1-3 не плавятся до разложения. Наименее стабильным является соединение 2 (215 °С при скорости нагрева 10 градусов/мин). Затем идут соединения 1 (228,6°С и соединения 3 (235,2°С). Тепловой эффект последних

составляет 514 кал/г (247 ккал/моль) и 710 кал/г (619 ккал/моль) [1]. Стабильность алкилнитраминовых производных упала по сравнению с гексанитроизовюрцитаном CL-20 (240°C). Это неожиданно, поскольку алкилнитраминовые фрагменты являются относительно термостойкими соединениями [2].

Методом Киссинджера [3] по максимуму тепловыделения при разных скоростях нагрева в предположении 1 порядка реакция были рассчитаны константы скорости соединений **1-3**.

В изотермических условиях термический распад производных CL-20 проводился в манометрах Бурдона в интервале температур 160-190 °С при соотношении массы вещества к объему (m/V) реакционного сосуда  $10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>. Характерные кривые газовыделения на примере соединения **3** представлены на рис. 2. Распад во всех случаях идет с

ускорением. Количество газов растет с увеличением температуры. Максимальное газовыделение при термическом разложении **1** при 190 °С составляет 501 см<sup>3</sup>/г (10.4 моль/моль). При охлаждении газов до комнатной температуры конденсируется около 2 молей газов. При разложении соединения **2** выделяется 444 см<sup>3</sup>/г (13.3 моль/моль) при 180 °С, а конденсируется при охлаждении примерно 3 моля газа. Больше всего газообразных продуктов образуется при разложении соединения **3** при 190 °С – 18.9 моль/моль (486 см<sup>3</sup>/г).

В конце всех опытов газообразные продукты в манометре бесцветные, что указывает на отсутствие двуокиси азота. Конденсированные остатки имеют вид тёмно-коричневых порошков. В ИК-спектрах остатков полностью отсутствуют колебания нитрогрупп, зато появляются новые полосы в области 1750 и 1683 см<sup>-1</sup>.

Таблица 1. Физико-химические и энергетические характеристики исследуемых веществ [1].

| Соединение   | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\Delta H_f$ , кДж кг <sup>-1</sup> (кДж моль <sup>-1</sup> ) | $D_v$ , км с <sup>-1</sup> | $P_{C-J}$ , ГПа |
|--|----------------------------|---|----------------------------|-----------------|
| <b>1</b> , C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>  | 1.848                      | 821 (395)   | 9.06                       | 37.8            |
| <b>2</b> , C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>19</sub> O <sub>16</sub> | 1.804                      | 626 (420) (расчет)  | 8.85                       | 34.7            |
| <b>3</b> , C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>24</sub> O <sub>22</sub> | 1.921                      | 992 (865)   | 9.22                       | 40.7            |

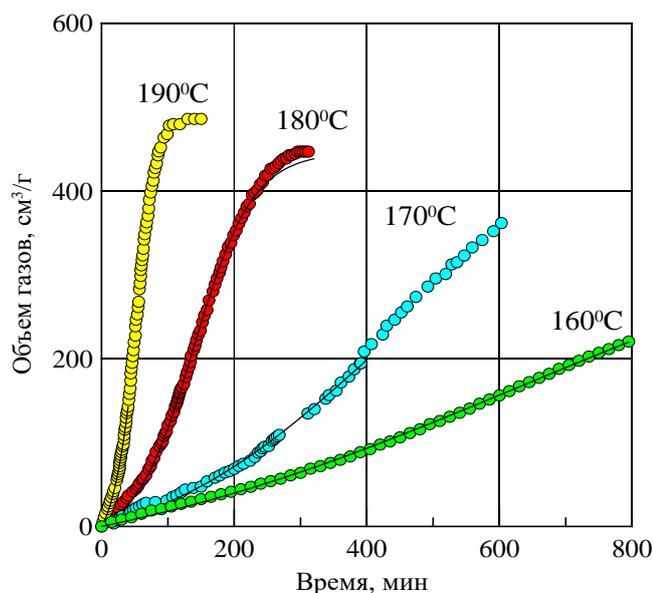


Рис. 2. Кривые газовыделения при разложении соединения **3** при разных температурах.

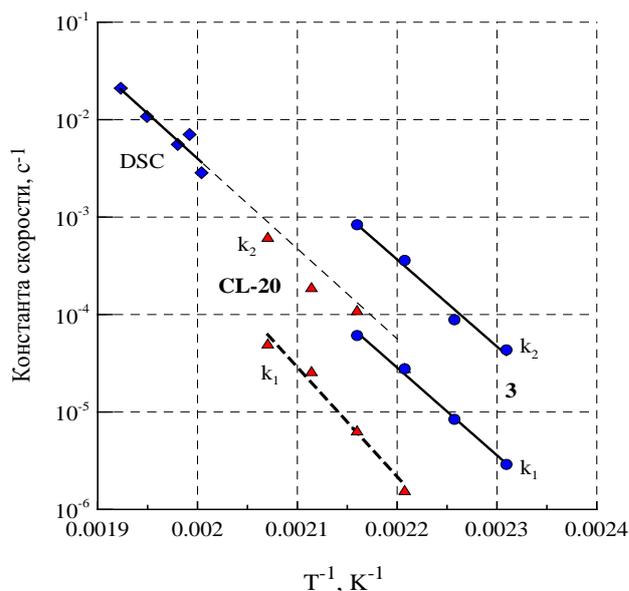


Рис. 3. Сравнение кинетических параметров разложения соединения **3** в изотермических условиях (точки,  $k_1$  и  $k_2$ ) с соответствующими данными для CL-20 (треугольники,  $k_1$  и  $k_2$ ) и данными, полученными в неизотермических условиях (DSC).

Поскольку кривые газовыделения имеют ускорение во времени, их описывали уравнением первого порядка с автокатализом до глубин разложения 0.5 (Рис. 2). В результате описания были получены константы начальной стадии ( $k_1$ ) и стадии ускорения ( $k_2$ ), которые приведены в Таблице 2. Сравнение кинетических параметров разложения соединения **3** в изотермических условиях (точки,  $k_1$  и  $k_2$ ) с соответствующими данными для CL-20 (треугольники,  $k_1$  и  $k_2$ ) и данными, полученными в неизотермических условиях (DSC) приведены на рис.3. Как видно из рис. 3, константы скорости,

полученные с помощью неизотермической методики (DSC), являются формальными и имеют значения промежуточные между  $k_1$  и  $k_2$ . Подобное поведение наблюдается и в случае соединений **1** и **2**. Константы скорости начальной стадии разложения алкилнитраминовых производных **1** и **3** превосходят аналогичную константу разложения CL-20 [4] при 180 °С более чем на порядок. Константа скорости начальной стадии разложения наименее стойкого соединения **2** в 3 раза выше констант производных **1** и **3**.

Таблица 2. Кинетические параметры разложения исследуемых веществ

| Соединение | Стадия процесса          | Log A | E <sub>a</sub> , ккал/моль | Коэффициент корреляции |
|------------|--------------------------|-------|----------------------------|------------------------|
| <b>1</b>   | Начальная k <sub>1</sub> | 17.74 | 46.2                       | 0.958                  |
|            | Ускорение k <sub>2</sub> | 17.53 | 44.5                       | 0.984                  |
| <b>2</b>   | Начальная k <sub>1</sub> | 21.81 | 53.4                       | 0.987                  |
|            | Ускорение k <sub>2</sub> | 13.85 | 35.5                       | 0.989                  |
| <b>3</b>   | Начальная k <sub>1</sub> | 15.25 | 41.2                       | 0.996                  |
|            | Ускорение k <sub>2</sub> | 16.22 | 40.9                       | 0.983                  |
| CL-20      | Начальная k <sub>1</sub> | 19.05 | 51.4                       | 0.981                  |
|            | Ускорение k <sub>2</sub> | 16.14 | 42.8                       | 0.978                  |

Квантово-химический расчет геометрии исследуемых соединений полуэмпирическим методом AM1 показывает, что введение заместителя по атому азота в 4 положении изовюрцитанового цикла приводит к увеличению связи N-NO<sub>2</sub> у атома азота в 6 положении. Падение стабильности при нарушении симметрии замещения тетразина наблюдалась ранее в работе [5].

Таким образом, можно полагать, что распад всех изученных соединений начинается с разрыва связи N-NO<sub>2</sub> в 6 положении гексаазайзовюрцитанового каркаса. Получивший радикал стабилизируется выбросом атома водорода, образуя связь C=N. Атом водорода и отщепившаяся NO<sub>2</sub> группа взаимодействуют так, что формально можно считать, что происходит молекулярное отщепление HNO<sub>2</sub>. Подобным образом разрушаются и некоторые другие нитраминные группы. Второй канал, характерный для разложения нитраминов, заключается во внутримолекулярном окислении соседнего с нитраминной группой атома углерода. В этом случае происходит разрушение пятичленного цикла с образованием альдегидного фрагмента и N<sub>2</sub>O. Дальнейшее разрушение углеродного каркаса приводит к отщеплению частицы CNO, которая, взаимодействуя с HNO<sub>2</sub> или продуктами ее разложения, приводит к образованию молекул воды, NO и CO. Поскольку при разложении соединения **1** получается 2 молекулы, конденсирующиеся при комнатной температуре (H<sub>2</sub>O), можно считать, что по второму каналу реагирует только две нитраминные группы, а оставшиеся три нитраминные группы каркаса и нитраминная группа в алкильном заместителе разлагаются с образованием HNO<sub>2</sub>. Согласно этому механизму при разложении **1** получается 2 молекулы H<sub>2</sub>O, две N<sub>2</sub>O, две CO и четыре NO. Два радикала OH из HNO<sub>2</sub> практически не дают газообразных продуктов, поскольку участвуют в окислении остаточного каркаса, что подтверждается появлением в ИК спектрах полос поглощения карбоксильной группы.

При разложении соединения **3** по подобной схеме должно получиться 19 молекул газообразных продуктов, из которых 4 молекулы воды. Эксперимент дает 18.9 моль/моль, из которых 4 моля конденсирующихся газов.

Аналогичные процессы при разложении соединения **2** должно привести к 13 молекулам газообразных продуктов (в предположении, что концевой гуанидиновый фрагмент дает H<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub>O), из которых 3 молекулы воды. Эксперимент дает 13.3 моля, а конденсируется при охлаждении ~3 моля газа.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение с ИОХ им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803).*

#### Список литературы

1. Parakhin V. V., Pokhvisneva G. V., Ternikova T. V., Nikitin S. V., Smirnov G. A., Kon'kova T.S., Lempert D. B., Pivkina A. N. Energetic alkylnitramine-functionalized pentanitro hexaazaisowurtzitanes: towards advanced less sensitive CL-20 analogues // J. Mater. Chem. A, 2022, 10, 818-828.
2. Круглякова Л. А., Степанов Р. С. Влияние строения на термическое разложение диалкил- и арилалкил-N-нитраминов // Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология. 2008, Т. 51(10), С.31-35.
3. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis// Analytical Chemistry, 1957, Vol.29(11), pp. 1702-1706.
4. Sinditskii V. P., Yudin N. V., Fedorchenko S. I., Egorshv V. Y., Kostin N. A., Gezalyan L. V., Zhang J. G. Thermal decomposition behavior of CL-20 co-crystals // Thermochim. Acta, 2020, Vol.691, 178703.
5. Rudakov G. F., Kozlov I.B., Boev N.V., Zinchenko S.S., Melnikova L.Ya, Egorshv V.Yu, Sinditskii V. P. Synthesis and Physicochemical Properties of Energetic 1,2,4,5-Tetrazinyl Derivatives of 5-Nitro-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one// ChemistrySelect, 2021, Vol.6(30), pp.7654-7662

УДК 615.011

Тимофеева В.А., Батогова Д.М., Васин А.Я., До Т.Х., Шушпанов А.Н.

## ОЦЕНКА ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОДУКТА БАКЛОФЕНА – П-ХЛОР-НИТРОСТИРОЛА

Тимофеева Валерия Александровна - бакалавр 4-го года обучения кафедры техносферной безопасности. lera.timofeeva.2000@mail.ru.

Батогова Дарья Максимовна - бакалавр 4-го года обучения кафедры техносферной безопасности.

Васин Алексей Яковлевич - доктор технических наук, профессор кафедры техносферной безопасности.

До Тхань Хынг - аспирант 4-го года обучения кафедры техносферной безопасности.

Шушпанов Александр Николаевич - доцент кафедры техносферной безопасности.

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

*В статье рассмотрен термический анализ п-хлор-нитростирола – полупродукта синтеза лекарственного препарата баклофена. Методами Киссинджера и Озавы-Флинна-Уолла определены параметры уравнения Аррениуса первичного акта термического распада вещества – энергия активации  $E$  (93,4 и 94,0 кДж/моль соответственно) и предэкспоненциальный множитель  $\log A$  (9,2). Рассчитана энтальпия образования твердого вещества (1,4 кДж/моль) и теплота сгорания (-21,6 МДж/кг). Определен нижний концентрационный предел распространения пламени. Установлено, что п-хлор-нитростирол является горючим и термически нестабильным веществом, а его аэрозоль пожаровзрывоопасной.*

*Ключевые слова: п-хлор-нитростирол, термический анализ, энергия активации, энтальпия образования, теплота сгорания.*

## EVALUATION OF THE FIRE-EXPLOSIVE PROPERTIES OF THE BACLOFEN SEMI-PRODUCT P-CHLORO-NITROSTYRENE

Timofeeva V.A.<sup>1</sup>, Batogova D.M.<sup>1</sup>, Vasin A.Y.<sup>1</sup>, Do T.H.<sup>1</sup>, Shushpanov A.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the thermal analysis of p-chloro-nitrostyrene - a semiproduct of baclofen medication synthesis. The parameters of the Arrhenius equation of the primary act of thermal decomposition of a substance are determined using the Kissinger and Ozawa-Flynn-Wall methods. The activation energy  $E_A$  (93,4 and 94,0 kJ/mol, respectively) and the pre-exponential factor  $\log A$  (9,2). The enthalpy of solid formation has been calculated (1,4 kJ/mol) and the heat of combustion has been estimated (-20,9 MJ/kg). The lower concentration limit of flame propagation has been determined. It has been found that the p-chloro-nitrostyrene is combustible and thermally unstable substance, and its aerosol suspension is explosive.*

*Keywords: p-chloro-nitrostyrene, thermal analysis, activation energy, enthalpy of formation, enthalpy of combustion.*

## Введение

Современная химическая промышленность богата разнообразием отраслей. Одной из самых важных и влиятельных на данный момент является фармацевтическая промышленность, которая активно развивается и растет. Это осуществляется благодаря применению современных методов разработки и производства лекарственных средств. Однако на различных стадиях получения лекарственных препаратов стоит соблюдать предельные меры осторожности, т. к. при особых условиях некоторые препараты могут обладать повышенной пожаровзрывоопасностью.

Для того, чтобы свести к минимуму или полностью устранить риск воспламенения и горения лекарственных средств, который в итоге, возможно, приведет к пожару и взрыву, необходимо тщательно исследовать пожаровзрывоопасные свойства индивидуальных соединений [1-4].

Цель данного исследования заключается в изучении термического разложения и определении пожаровзрывоопасности п-хлор-нитростирола. Объект исследования является полупродуктом синтеза баклофена. Баклофен – лекарственный

препарат, применяемый при лечении особенностей поведения скелетной мышечной ткани, а также последствий, возникших в результате рассеянного склероза и поражения спинного мозга. Внешне п-хлор-нитростирол представляет из себя желтый комковатый порошок. Эмпирическая формула  $C_8H_6ClNO_2$ . Содержит в составе эксплозифорную группировку ( $NO_2$ ), которая при определенных условиях, например, при нагревании повышает взрывоопасность соединений. Молекулярная масса: 183,6 г/моль. Имеет при 760 мм рт. ст. температуру плавления 102 °С и температуру кипения 299 °С, рассчитанную с помощью программы ACDlab. Ранее на кафедре проводились исследования п-хлор-нитростирола, но из-за малого количества вещества, исследования не были выполнены в полном объеме [5]. В данной статье представлены кинетические параметры процесса термического разложения, перерасчет и уточнение пожаровзрывоопасных характеристик п-хлор-нитростирола.

## Экспериментальная часть

Термический анализ п-хлор-нитростирола проводили на ДСК в диапазоне температур 25–600 °С со скоростями нагрева 5, 10 и 20 °С/мин в

окислительной атмосфере (воздух). В исследовании был использован прибор для синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter ("NETZSCH", Германия), позволяющий проводить эксперименты по измерению различий массы и тепловых эффектов. Масса образца во всех случаях составляет 10 мг. При скорости нагрева 10 °С/мин (Рис. 1.) и достижении температуры 92 °С наблюдается эндотермический эффект, связанный в основном с испарением влаги и примесей. При 111 °С возникает второй эндотермический эффект без потери массы, связанный с плавлением вещества. После этого при 119 °С начинается одновременный процесс испарения и экзотермического разложения, который проявляет доминантный характер, и на кривой ДСК возникает экзо-эффект, в процессе которого наблюдается потеря массы порядка 50 %. Наличие экзотермического разложения является характеристикой пожаровзрывоопасности вещества.

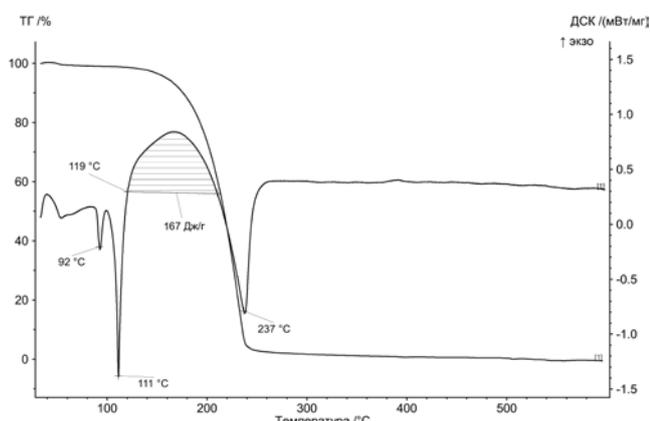


Рис.1. TG-ДСК кривая нагрева *n*-хлор-нитростирола со скоростью нагрева 10 °С/мин

С использованием полученных TG-ДСК кривых при помощи двух методов была рассчитана энергия активации. Первый метод – метод Киссинджера основан на определении температурных максимумов экзо-эффектов при разных скоростях нагрева. При построении прямой методом линейной аппроксимации (Рис. 2.) получают уравнение касательной, из которого находится предэкспоненциальный множитель и энергия активации.

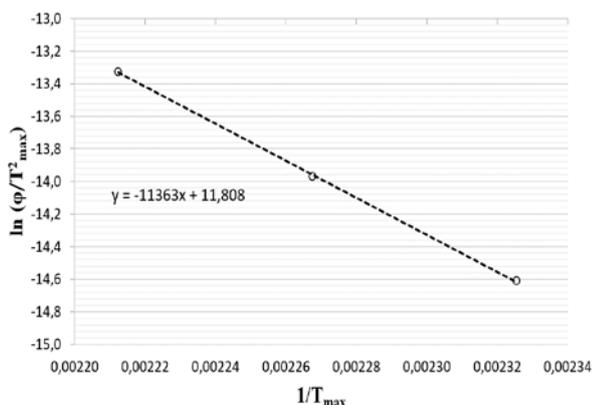


Рис. 2. Построение прямой методом Киссинджера. Второй метод – метод Озавы-Флинна-Уолла базируется на определении температур,

соответствующих определенному проценту потери массы при разных скоростях нагрева. Методом линейной аппроксимации строятся столько прямых, сколько скоростей нагрева бралось (Рис. 3.), и рассчитывается энергия активации. [6]. Расчетные значения энергии активации близки друг к другу и равны соответственно для методов Киссинджера и Озавы-Флинна-Уолла 93,4 и 94,0 кДж/моль. С помощью метода Киссинджера получено значение предэкспоненциального множителя ( $\log A = 9,2$ ). Установлено, что вещество является термически нестабильным.

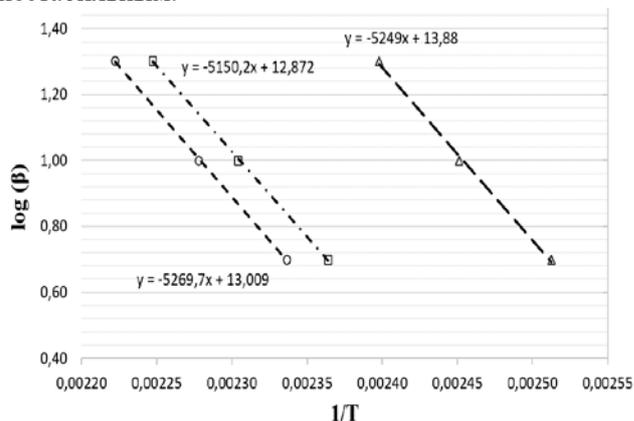


Рис. 3. Построение прямых методом Озавы-Флинна-Уолла

Теплота сгорания является показателем пожарной опасности веществ и материалов, для ее определения по закону Гесса, необходимо определить энтальпию образования в газовой фазе и энтальпии фазовых переходов. Для определения энтальпии образования в газовой фазе был задействован программный комплекс ChemBio+MOPAC 2016 (пакет для квантовых расчетов по полуэмпирическим базисам). Результаты расчетов приведены в таблице 1. Зачёркнутые значения при расчетах учтены не были.

| Гамильтонианы квантового полуэмпирического метода | Метод минимизации энергии молекул, кДж/моль | Среднее значение, кДж/моль |
|---|---|----------------------------|
| PM7-TS  | <del>223,22</del>                           | 83,01                      |
| PM7   | 89  |                            |
| PM6   | 88,78                                       |                            |
| PM6-D3H4  | 80,29                                       |                            |
| PM6-DH+   | 79,52                                       |                            |
| PM6-DH2   | 79,52                                       |                            |
| PM6-DH2X  | 79,53                                       |                            |
| PM6-D3  | 69,03                                       |                            |
| PM5   | 89  |                            |
| AM1   | 130,87                                      |                            |
| RM1   | 102,32                                      |                            |
| MNDO  | 182,34                                      |                            |
| MNDO-d  | 183,4                                       |                            |
| PM3   | 92,46                                       |                            |
| Аддитивные связи [5]                              | 134,48                                      |                            |
| Аддитивные групп. вклады [5]                      | 107,78                                      |                            |
| Бенсон [5]  | 15,9  |                            |

В работе рассчитана энтальпия плавления по формулам Гамбилла и Бретшнайдера, энтальпия испарения по формуле Трутона и с помощью программы ACDlab, энтальпия образования в твердом состоянии и теплота сгорания по закону Гесса. Данные представлены в таблице 2.

В связи с тем что было получено более точное значение теплоты сгорания необходимо было произвести перерасчет пожаровзрывоопасных характеристик п-хлор-нитростирола. С использованием руководства [7] установлены значения максимального давления взрыва ( $P_{max}$ ), максимальной скорости нарастания давления взрыва ( $(dP/dt)_{max}$ ), минимального взрывоопасного содержания кислорода в пылевоздушной смеси

(МВСК) и нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР), которые приведены в таблицк 3. Для определения величины НКПР образец предварительно высушивался и просеивался через сито 100 мк. Посредством методики [8] экспериментально определили значение нижнего концентрационного предела распространения пламени, равное  $87 \text{ г/м}^3$ . Полученное значение выше расчетного, это объясняется тем, что в структуре исследуемого вещества имеются атом галогена и инертные элементы (N и O), которые влияют на процесс горения пылей и повышают значение НКПР. Все полученные показатели пожаровзрывоопасности п-хлор-нитростирола представлены в таблице 3.

Таблица 2

Значения энтальпий фазовых переходов и теплота сгорания п-хлор-нитростирола

| $\Delta H_{пл}$ ,<br>кДж/моль<br>(Гамбилл) | $\Delta H_{пл}$<br>кДж/моль<br>(Бретшнайдер) | $\Delta H_{исп}$<br>кДж/моль<br>(Трутон) | $\Delta H_{исп}$<br>кДж/моль<br>(ACDlab) [5] | $\Delta H_{ф.т.ф.}$<br>кДж/моль | $\Delta H_{сг}$<br>МДж/кг<br>(по закону Гесса) |
|--|--|--|--|---------------------------------|--|
| 30,6                                       | 21,2   | 50,4                                     | 51,7   | 6,1                             | -21,6  |

Таблица 3

Пожаровзрывоопасные характеристики п-хлор-нитростирола

| $t_{н.э.р.}$ ,<br>°C | $t_{восп.}$ ,<br>°C [5] | НКПР, г/м <sup>3</sup> | НКПР*, г/м <sup>3</sup> | $P_{max}$ , кПа* | $(dP/dt)_{max}$ , МПа/с* | МВСК, % об.* |
|----------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|--------------|
| 120                  | 186                     | 87                     | 37                      | 645,9            | 48,5                     | 10,9         |

\*показатели пожаровзрывоопасности п-хлор-нитростирола, полученные расчетным методом

По полученным экспериментальным и расчетным значениям, приведенных в таблице 3 можно говорить о том, что п-хлор-нитростирол является гоющим веществом и термически нестабильным, а его пылевоздушная смесь является пожароопасной. При работе с данным веществом необходимо соблюдать технику безопасности и избегать возможности нагревания вещества.

### Список литературы

1. Оценка пожаровзрывоопасности лекарственного препарата АДР-1205/ А. Н. Шушпанов, И. И. Черепяхина, О. С. Канаева, А. Я. Васин // II Межд. н/п конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. - Т. 2017.-РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва, 2017, с. 21–24.
2. Оценка пожаровзрывоопасности лекарственного препарата АЛК-175/ А. Н. Шушпанов, И. И. Черепяхина, О. С. Канаева, А. Я. Васин // II Межд. н/п конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. - Т. 2017. - РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва, 2017. С. 17–21.
3. Исследование пожаровзрывоопасных свойств гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты и его полупродукта синтеза/ С. А. Платонова, А. Н. Шушпанов, А. Я. Васин. Г. Г. Гаджиев // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том

XXXI, № 13, Москва. - Т. 31 из 13.-РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. - С. 78–80.

4. Пожаровзрывоопасность гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты и его полупродукта синтеза/ С. А. Платонова, А. Я. Васин, А. Н. Шушпанов, Г. Г. Гаджиев // II Межд. н/п конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. - Т. 2017. - РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва, 2017. С. 14–17.

5. Пожаровзрывоопасность п-хлор-нитростирола/ О. С. Канаева, И. И. Черепяхина, А.Н. Шушпанов, А. Я. Васин, Л. К. Маринина// III Межд. н/п конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. - Т. 2019. - РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва, 2017. С. 25–29.

6. ГОСТ Р 57951. Композиты полимерные. Определение кинетических параметров разложения материалов с использованием термогравиметрии и метода Озавы-Флинна-Уолла, 2017г.

7. Расчёт основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Руководство // М., ВНИИПО, 2002, 77с.

8. ГОСТ 12.1.044–89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989 г.

УДК 678.074

Кувалдин Я.Н., Кондакова Н.Н.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ

Кувалдин Ярослав Николаевич – студент 5-го года обучения кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Кондакова Наталья Николаевна – ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; kondakova.n.n@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

*В статье представлены результаты изучения совместимости каучука БНКС-40 АМН со сложными эфирами органических кислот. Используя трехмерную модель совместимости Хансена, рассчитаны радиусы совместимости пластификаторов с бутадиен-нитрильным каучуком. Методами интерференционной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии проведена экспериментальная оценка совместимости пластификаторов с каучуком.*

*Ключевые слова: термодинамическая совместимость, пластификаторы, бутадиен-нитрильный каучук, параметры растворимости*

## COMPATIBILITY OF NITRILE BUTADIENE RUBBER WITH PLASTICIZERS OF DIFFERENT NATURE

Kuvaldin J.N., Kondakova N.N.

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

*The article presents the results of studying the compatibility of BNKS-40 AMN rubber with esters of organic acids. Using Hansen's three-dimensional compatibility model, the radii of compatibility of plasticizers with nitrile rubber were calculated. An experimental assessment of the compatibility of plasticizers with rubber was carried out using the methods of interference microscopy and differential scanning calorimetry.*

*Keywords: thermodynamic compatibility, plasticizers, nitrile rubber, solubility parameters*

### Введение

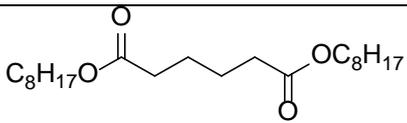
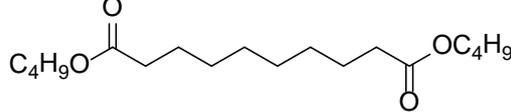
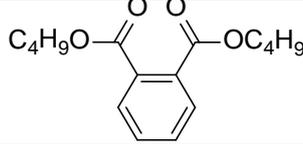
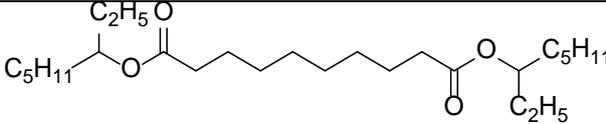
Одним из наиболее доступных бутадиен-нитрильных каучуков, выпускаемых промышленностью, является каучук БНКС-40 АМН, содержащий 40% акрилонитрила. Наполненные полимерные материалы на его основе обладают хорошими физико-механическими характеристиками, при этом морозостойкость этих составов обеспечивается за счет введения большого количества полярных пластификаторов с низкой температурой стеклования. Сам полимер имеет достаточно высокую температуру стеклования (-16°C) и не относится к морозостойким каучукам [1]. Каучук БНКС-40 АМН широко применяется в резинотехнических изделиях, где в качестве пластификаторов для него используют сложные и простые эфиры, жидкие каучуки, фенолформальдегидные смолы, продукты нефтяного происхождения и другие неактивные полярные пластификатор [2]. Однако, для резинотехнических изделий содержание пластификатора ограничивается 50% масс. В настоящей работе приведены результаты изучения термодинамической совместимости каучука БНКС-40 АМН с пластификаторами в широком концентрационном и температурном диапазоне.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования явились: бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40 АМН производимый компанией АО «Красноярский завод синтетического каучука». Содержание нитрила акриловой кислоты 36 - 40%. В качестве пластификаторов рассмотрены сложные эфиры органических кислот. Характеристики пластификаторов приведены в таблице 1.

Для исследования термодинамической совместимости пластификаторов с каучуком был использован диффузионный интерференционный микрометод, основанный на измерении концентрационного профиля в зоне взаимодиффузии пластификатора и полимера [3]. Изучение фазовой устойчивости связующих при низкой температуре проводили на основании анализа зависимостей температуры их стеклования от состава [4]. Для измерения температуры стеклования использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения проводили с помощью калориметра "Mettler-Toledo DSC-822e" в температурном диапазоне от -100°C до 25°C при скорости нагревания 10 град/мин и скорости продувки печи азотом 50 мл/мин. Калибровка калориметра произведена по индию и цинку.

Таблица 1. Характеристики пластификаторов

| Компонент             | Структурная формула   | Молекулярная масса, г/моль | Температура стеклования, °С |
|-----------------------|---|----------------------------|-----------------------------|
| Диоктиладипинат (ДОА) |  | 370                        | -105                        |
| Дибутилсебацат (ДБС)  |  | 314                        | -                           |
| Дибутилфталат (ДФБ)   |  | 278                        | -93                         |
| Диоктилсебацат (ДОС)  |  | 426                        | - 105                       |

Пластификаторы ДОА, ДБФ и ДОС имеют низкие температуры стеклования и, при условии хорошей совместимости с полимером, могут использоваться для создания морозостойких композиций. Пластификатор ДБС полностью закристаллизовался в кювете калориметра в процессе охлаждения. На его термограмме (рисунок 1) отсутствует эффект стеклования и имеется только эндотермический пик плавления при температуре – 13°С. Это ограничивает возможности применения этого пластификатора при температурах ниже температуры его плавления.

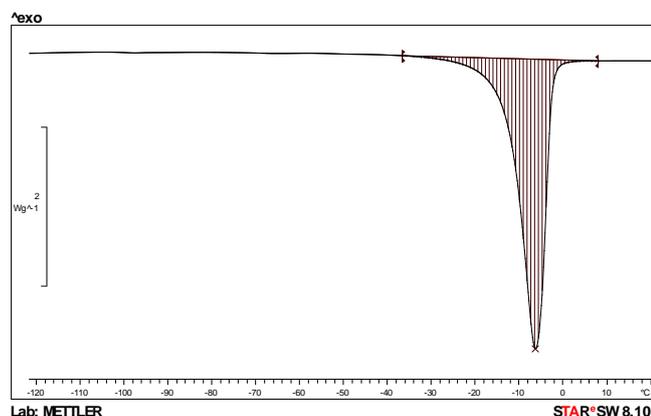


Рис.1. ДСК термограмма пластификатора ДБС

Был произведен расчёт совместимости бутадиен-нитрильного каучука, содержащего 40% об. акрилонитрила с пластификаторами. Для этого была использована трехмерная модель совместимости Хансена [5]. Согласно этой модели, термодинамическая устойчивость определяется соотношением величин параметров растворимости полимера и пластификатора. Характеристикой сродства является радиус совместимости  $R_a$

$$R_a = \left[ 4(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2 \right]^{0,5}$$

где  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  и  $\delta_h$  – дисперсионная, полярная и донорно-акцепторная составляющие трёхмерного параметра растворимости, а подстрочные индексы 1 и 2 относятся к пластификатору и полимеру, соответственно. Наибольшей термодинамической совместимости полимера с пластификатором соответствует наименьшие значения радиуса совместимости. Для пары полимер пластификатор значение радиуса совместимости не должно превышать 10 МПа<sup>0,5</sup>.

В таблице 2 приведены значения параметров растворимости  $\delta$  для бутадиен-нитрильного каучука и пластификаторов ДБФ, ДОА, ДОС, ДБС [5], а также рассчитанные по ним радиусы совместимости  $R_a$ .

Таблица 2. Параметры растворимости компонентов

| Компонент | $\delta_d$ , МПа <sup>0,5</sup> | $\delta_h$ , МПа <sup>0,5</sup> | $\delta_p$ , МПа <sup>0,5</sup> | $R_a$ , МПа <sup>0,5</sup> |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| БНКС-40   | 20,02                           | 6,82                            | 9,38                            | -                          |
| ДФБ       | 17,8                            | 4,1                             | 8,6                             | 5,27                       |
| ДОА       | 16,7                            | 5,1                             | 2,0                             | 10,80                      |
| ДОС       | 16,8                            | 4,7                             | 1,0                             | 10,78                      |
| ДБС       | 16,7                            | 4,1                             | 4,5                             | 8,68                       |

Как следует из данных таблицы 2, условию термодинамической совместимости с каучуком БНКС-40 АМН соответствуют только пластификаторы ДБФ и ДБС.

На рисунке 2 приведены интерферограммы зон взаимодиффузии каучука БНКС-40 АМН с этими пластификаторами, а также рассчитанные по интерферограммам концентрационные профили пластификаторов в зонах взаимодиффузии.

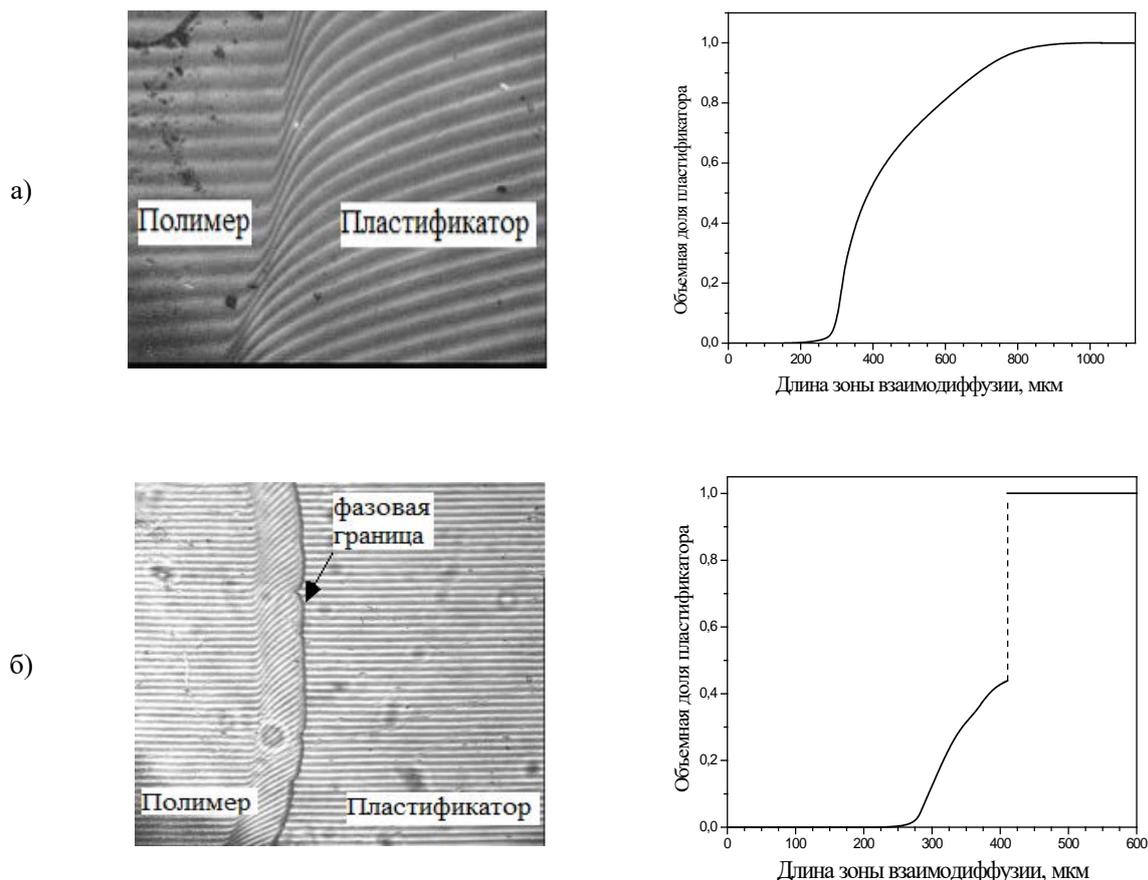


Рис. 2. Интерферограммы зон взаимодиффузии и зависимости объёмной доли пластификатора от длины зоны взаимодиффузии каучука БНКС-40 АМН и пластификаторов: а) ДБФ,  $t=14^{\circ}\text{C}$ , время диффузии 24 часа; б) ДБС,  $t=16^{\circ}\text{C}$ , время диффузии 24 часа

Результаты, полученные интерференционным методом, лишь частично согласуются с расчетами. Дибутилфталат полностью совместим с каучуком БНКС-40АМН при положительных температурах. Интерференционные полосы, в зоне взаимодиффузии пластификатора ДБФ с БНКС-40 АМН, монотонно переходят из зоны каучука в зону пластификатора (рисунок 1а), а объемная доля пластификатора в этой зоне плавно изменяется от 0 до 1. Пластификатор ДБС ограниченно совместим с каучуком БНКС-40 АМН. На интерферограмме имеется фазовая граница, отделяющая зону растворов от зоны пластификатора. Максимальная концентрация пластификатора ДБС на фазовой границе при температуре  $16^{\circ}\text{C}$  45 % об. Ограниченно совместим с каучуком БНКС-40 АМН и пластификатор ДОА. Предел совместимости этого пластификатора с каучуком не более 20 % об. Пластификатор ДОС несовместим с каучуком БНКС-40 АМН.

Из всех изученных пластификаторов ДБФ имеет самое высокое значение полярной составляющей параметра совместимости ( $\delta_p=8,6\text{МПа}^{0,5}$ ). Величина этого параметра близка к значению  $\delta_p$  для каучука БНКС-40 АМН. Это позволяет предположить, что при выборе пластификатора следует обратить внимание на более полярные соединения. Помимо

сложноэфирных пластификаторов интерес могут представлять соединения содержащие простые эфирные группы и эпоксидные группы. В работе [6] было показано, что моноглицидиловый эфир бутилцеллозолява (лапроксид 301Б) полностью совместим с каучуком БНКС-40 АМН при комнатной температуре.

Методом ДСК была проведена оценка фазовой устойчивости составов на основе каучука БНКС-40 АМН и пластификатора ДБФ при пониженных температурах. Были изготовлены композиции на основе этого каучука с различным содержанием пластификатора. На рисунке 3 приведены термограммы каучука БНКС-40 АМН и композиции, содержащей 85 масс.% ДБФ. На этом же рисунке приведена термограмма композиции БНКС-40 АМН/лапроксид 301Б, содержащая 85 % масс. пластификатора [6].

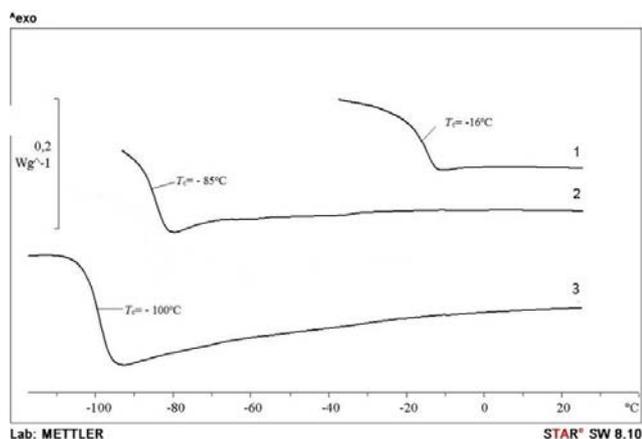


Рис. 3 Термограммы ДСК: 1 – каучук БНКС-40 АМН; 2 – композиция БНКС-40 АМН/ДФФ = 15/85; 3 – связующего БНКС-40 АМН/Лапроксид 301Б = 15/85.

Как следует из представленных данных, оба пластификатора эффективно снижают температуру стеклования исходного каучука ( $T_g = -16^\circ\text{C}$ ). ДБФ понижает температуру стеклования каучука на 70 градусов, а лапроксид 301Б на 84 °С, при содержании пластификатора 85 % масс. На термограммах пластифицированных композиций имеется только один релаксационный эффект стеклования, что свидетельствует об их однофазности. Таким образом, пластификаторы ДБФ и Лапроксид 301Б совместимы с каучуком БНКС-40 АМН, как при положительных, так и отрицательных температурах.

#### Заключение

С помощью модели растворимости полимеров Хансена, проведены расчёты совместимости пластификаторов ДБФ, ДОА, ДБС и ДОС с бутадиен-нитрильным каучуком, содержащим 40% акрилонитрила. Показано, что условию термодинамической совместимости с бутадиен-нитрильным каучуком ( $R_a < 10 \text{ МПа}^{0.5}$ ) соответствуют только пластификаторы ДБФ и ДБС. С помощью интерференционного метода изучена совместимость этих пластификаторов с каучуком БНКС-40 АМН при комнатной температуре.

Показано, что неограниченно совместим с каучуком БНКС-40 АМН только пластификатор ДБФ, имеющий наиболее высокое значение полярной составляющей параметра совместимости ( $\delta_p = 8,6 \text{ МПа}^{0.5}$ ).

Методом ДСК показано, что пластифицированные композиции на основе каучука БНКС-40 АМН и пластификатора ДБФ обладают фазовой устойчивостью при низких температурах.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП ФЦДТ «Союз» Шишову Н.И. и Пчелинцеву К.А. за предоставление материалов для исследования.

#### Список литературы

1. А.М Чайкун, О.А Елисеев, И.С. Наумов, М.А. Венедиктов Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков// Электронный научный журнал “Труды ВИАМ”/2013 №12. [Электронный ресурс]. – URL: <http://viam-works.ru/ru/articles?year=2013&num=12>
2. Готлиб Е.М. Пластификация полярных каучуков, линейных и сетчатых полимеров: монография / Е.М. Готлиб; КНИТУ. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 271 с.
3. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А.Я. Малкин, А.Е.Чалых. – Москва: «Химия», 1979. – 304 с.
4. Лотменцев Ю.М. Термодинамическая устойчивость пластифицированных полимеров: учеб. пособие/ Ю.М. Лотменцев, Н.Н. Кондакова. – РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 60с.
5. Charles M. Hansen. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition CRC Press: Taylor & Francis, 2007544. 519с.
6. Сосненко Е.С. Изучение термодинамической совместимости каучука БНКС-40 АМН с пластификаторами различной природы / Выпускная квалификационная работа РХТУ Д.И. Менделеева, Москва, 2022. 52 с.

УДК 620.265.2: 662.215.5:662.216.4

Ванданова Н.Б., Григорьева В.В., Колесов В.И., Левшенков А.Н., Манахова Е.С., Синдицкий В.П.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К УДАРУ 3,6-ДИФЕНИЛ-1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНА

Ванданова Норжилма Баировна – студентка 5 курса кафедры химии и технологии органических соединений азота;

Григорьева Валерия Владимировна – студентка 5 курса кафедры химии и технологии органических соединений азота;

Колесов Василий Иванович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота;

Левшенков Антон Игоревич – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота;

Манахова Екатерина Сергеевна – аспирантка 1 года обучения кафедры химии и технологии органических соединений азота; manakhova.e.s@muctr.ru

Синдицкий Валерий Петрович – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота;

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

*В статье приведены экспериментальные данные теплоты сгорания, энтальпии образования и чувствительность к удару 3,6-дифенил-1,2,3,4-тетраоксана. Произведен расчет энтальпии образования исследуемого вещества на основе изодесмической реакции. Полученные экспериментальные величины сходятся с теоретическим расчетом. На основании чувствительности к удару и термодинамических расчетов оценена взрывоопасность и тротиловый эквивалент соединения.*

*Ключевые слова: перекись бензоила, 3,6-дифенил-1,2,3,4-тетраоксан, теплота сгорания, энтальпия образования, чувствительность к удару, тротиловый эквивалент.*

### DETERMINATION OF THE THERMOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND IMPACT SENSITIVITY OF 3,6-DIPHENYL-1,2,4,5-TETRAOXANE

Vandanova N.B., Grigorieva V.V., Kolesov V.I., Levshenkov A.I., Manakhova E.S., Sinditskii V.P.  
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article presents experimental data on the heat of combustion, enthalpy of formation and impact sensitivity of 3,6-diphenyl-1,2,3,4-tetraoxane. The enthalpy of formation of the test substance was calculated on the basis of the isodesmic reaction. The obtained experimental values agree with the theoretical calculation. Based on shock sensitivity and thermodynamic calculations, estimates of explosiveness and TNT equivalent of compounds.*

*Key words: benzoyl peroxide, 3,6-diphenyl-1,2,3,4-tetraoxane, heat of combustion, enthalpy of formation, impact sensitivity, TNT equivalent.*

#### Введение

Пероксиды широко используются в ряде областей химии и химической промышленности из-за их высокой реакционной способности с органическими и неорганическими субстратами. Их специфические свойства как инициаторов свободнорадикальных реакций широко используются в синтетической химии, особенно в процессах полимеризации. К сожалению, некоторые члены этого типа соединений очень нестабильны, и лишь немногими можно легко манипулировать с разумной степенью безопасности, хотя они и доступны в виде коммерческих продуктов. По своим свойствам многие коммерческие перекиси приближаются к энергонасыщенным веществам, и поэтому их термохимические свойства и чувствительность к внешним воздействиям должна быть изучена, перед тем как запустить их коммерческий оборот.

Примером такого широко применяемого соединения является перекись бензоила, информация по многим свойствам которой приведена в литературе [1,2]. Это вещество способно к самостоятельному горению без доступа воздуха в инертной атмосфере со скоростями, типичными для быстрогорящих взрывчатых веществ (6.3 см/с при 10 МПа). Перекись бензоила по международным методикам отнесения к взрывчатым веществам (ВВ) [1] показывает заметную чувствительность к удару, трению и детонации, она демонстрирует свойства слабого ВВ и перевозится только в виде суспензии с содержанием не более 70% твердого вещества. Аналогом перекиси бензоила (рис.1) является 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксан (рис.2), предлагаемый в качестве гербицида и более эффективного инициатора полимеризации [3].

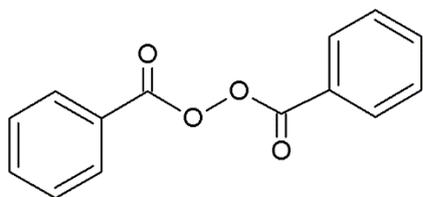


Рис. 1 Структурная формула перекиси бензоила

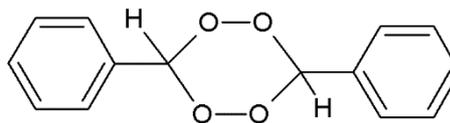


Рис.2 Структурная формула 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксана

Если сравнить структуры и брутто-формулы этих веществ, то заметно, что эти вещества очень близки по составу, но содержание активного кислорода в виде перекисных групп у 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксана вдвое выше. Так как перекисная группа -OO- является взрывоопасной, то это соединение должно проявлять свойства, характерные для взрывчатых или энергонасыщенных веществ. Скорость горения этого вещества определена в РХТУ им. Д. И. Менделеева ранее [4], и она не уступает скорости горения для перекиси бензоила, и составляет 5.4 см/с при 10 МПа.

Для оценки возможного запаса энергии в веществе необходимо оценить его термодинамические свойства: теплоту сгорания и энтальпию образования. В [4] приведена расчетная энтальпия образования, равная  $\Delta H_f^\circ = -54$  кДж/моль.

В работе [3] было определена энтальпия образования 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксана расчетным и экспериментальным путем, причем была получена, на наш взгляд, аномально высокая положительная энтальпия образования  $\Delta H_f^\circ = 23,82 \pm 0,3$  ккал/моль ( $99,73 \pm 0,3$  кДж/моль). Вопросы возникают как к расчету по приведенной ошибочной (или с опечаткой) изодесмической реакции, так и к экспериментам по сжиганию. В экспериментах были использованы очень маленькие навески вещества в смеси с большим количеством разбавителя желатины. Подобная методика обычно дает неточные результаты с большой ошибкой.

Наблюдаемый разброс в литературных значениях  $\Delta H_f^\circ$  требует разъяснения, чтобы точнее представить себе запас энергии в данном соединении. Поэтому изучение термодинамических свойств 3,6-дифенил-

1,2,4,5-тетраоксана и его чувствительности к удару является целью данной работы.

Вещество было синтезировано по описанной методике [5] путем добавления бензальдегида в охлажденную смесь перекиси водорода и серной кислоты. Полученный продукт очищен перекристаллизацией из этилацетата.

Определение чувствительности к удару 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксана проводили по стандартной пробе в соответствии с ГОСТ 4545-88 на копре К-44-П при сбрасывании груза массой 10 кг с высоты 25 см. Определяли частоту взрывов, то есть количество взрывов из 25 испытаний с навеской  $50 \pm 5$  мг.

В результате экспериментов получили 4 взрыва: (3 – с сильным дымом и слабым звуком, 1 – с сильным звуком), и 21 отказ. Частота взрывов 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксана по стандартной пробе составляет 16%, что находится между чувствительностью таких ВВ как тротил (4%) и пикриновая кислота (32%) [6].

Определение теплоты сгорания 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксана проводили в современном калориметре АБК-1В (номер в госреестре средств измерения РФ № 42600-09). Калориметр предварительно тарировался сжиганием навесок бензойной кислоты квалификации К-3 ГСО 5504-90. Расчет теплоты сгорания производился по стандартным калориметрическим алгоритмам с учетом всех необходимых поправок и приведением к стандартным условиям. Средняя теплота сгорания составила  $Q_v = 29027 \pm 22$  Дж/г. Рассчитанная по этим данным средняя энтальпия образования равна  $\Delta H_f^\circ = -107 \pm 5$  кДж/моль.

Для теоретической проверки этой величины была составлена изодесмическая реакция (рис.3):

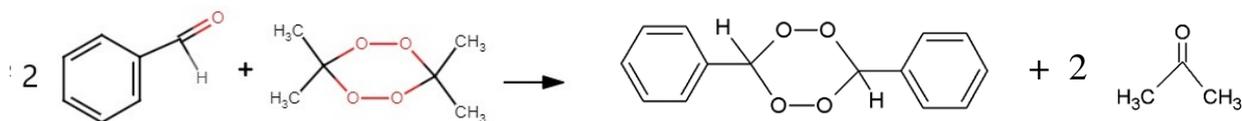


Рис.3 Изодесмическая реакция получения 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксана

Составленное по этой реакции уравнение Гесса выглядит следующим образом:

$$\Delta H_{\text{кр}} = \Delta H_f^\circ [C_{14}H_{12}O_4] + 2\Delta H_f^\circ [(CH_3)_2CO] - 2\Delta H_f^\circ [C_6H_5CHO] - \Delta H_f^\circ [(C_6H_5CO)_2O_2] = 0$$

Найденная из этого уравнения расчетная энтальпия образования 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксана равна

$\Delta H_f^\circ = -108,02$  кДж/моль находится в очень хорошем соответствии с экспериментальными данными, что свидетельствует в пользу истинности наших результатов.

Моделирование процесса взрыва этой перекиси в термодинамической программе REAL [7] в условиях

постоянного объема дает следующее расчетное уравнение взрывчатого превращения 1 кг перекиси:  
 $C_{57.32}H_{49.13}O_{16.38} = 0.87CO + 3.60CO_2 + 6.68CH_4 + 2.88H_2 + 8.30H_2O + 46.15C_{(C)}$

Расчетная температура взрыва  $T_v = 1590$  К,  
 Расчёт объёма газов:  $V = 22,4 \cdot N_g = 22,4 \cdot 22,33 = 500$  л/кг.

Расчетная теплота взрыва  $Q_v = 3590$  кДж/кг.

Если сравнить эти результаты с расчетом для перекиси бензоила, у которой:  $T_v = 1320$  К,  $V = 416$  л/кг,  $Q_v = 2285$  кДж/кг, то очевидно, что 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксан является существенно более мощным энергонасыщенным веществом, сравнимым с тринитротолуолом (ТНТ).

У ТНТ  $V = 730$  л/кг,  $Q_v = 4200$  кДж/кг, то есть теоретический тротиловый эквивалент, равный отношению теплот взрыва, в первом приближении равен 0,54 для перекиси бензоила и 0,85 для 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксана.

### Заключение

В данной работе экспериментально определены чувствительность к удару, теплота сгорания и энтальпия образования 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксана.

Чувствительность 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксана к удару превышает таковую для ТНТ.

Определенная энтальпия образования 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксана находится в хорошем соответствии с теоретическим расчетом по изодесмической реакции и опровергает предыдущие некорректные оценки.

На основании полученной энтальпии образования проведен термодинамический расчет процессов взрыва 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетраоксана, который показал, что по потенциальным взрывчатым свойствам данное вещество превосходит перекись бензоила и приближается к ТНТ.

### Список литературы

- 1) Кармолин А. Л., Чернюгов А. Д., Коршунов Ю. Н. Безопасная перевозка взрывчатых веществ железнодорожным транспортом // М.: Транспорт, 1992. - С.381.
- 2) Фогельзанг А. Е. и др. Исследование горения перекиси бензоила // Тр. МХТИ им. ДИ Менделеева. - 1980. - №. 112. - С. 67.
- 3) Jorge N. L. et al. Experimental and theoretical study of the enthalpy of formation of 3, 6-diphenyl-1, 2, 4, 5-tetroxane molecule // The scientific world journal. - 2002. - Т. 2. - С. 455-460.
- 4) Fogelzang A.E. et al. Combustion of Explosives, Data base «Flame».
- 5) Карножицкий В. Органические перекиси. М.: Издательство иностранной литературы, под редакцией Несмеянова А.И., 1961. - С. 154.
- 6) Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960. - С.595.
- 7) Белов Г.В. «REAL Программный комплекс для моделирования равновесных состояний термодинамических систем при повышенных значениях температуры и давления» // Москва 1983-2007 - С. 23.

УДК 662.352:662.311.11

Ярмизина М. В., Готфрид С. Д., Михалёв Д. Б.

## ИЗУЧЕНИЕ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

**Ярмизина Мария Владиславовна**, студентка пятого курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: furryeyes@yandex.ru

**Готфрид Софья Дмитриевна**, инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

**Михалёв Дмитрий Борисович**, старший преподаватель кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Исследованы эксплуатационные и баллистические характеристики пиротехнических композиций, перерабатываемых методом проходного прессования, на основе термопластичных синтетических каучуков: синтетический бутадиен нитрильный каучук и синтетический фторсодержащий каучук.*

**Ключевые слова:** пиротехнические композиции, замедлители, баллистические характеристики, термопластичные каучуки.

## STUDY OF THE BALLISTIC CHARACTERISTICS OF PYROTECHNIC DELAY COMPOSITIONS

Yarmizina M. V., Mikhalev D. B., Gotfrid S.D.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Operational and ballistic characteristics of pyrotechnic compositions processed by extrusion based on the thermoplastic synthetic rubbers: NBR-40, VF2/CTFE are studied.*

**Keywords:** pyrotechnic compositions, thermoplastic rubber, delay compositions, ballistic characteristics.

### Введение

С момента создания бомб, ракет и гранат, они нуждаются в обеспечении задержки срабатывания, так как человеку необходимо время, чтобы удалиться на безопасное расстояние от места взрыва или детонации. Для обеспечения задержки срабатывания применялись фитили, трубки, набитые дымным порошком, неспособные удовлетворить требованиям по постоянству свойств, обеспечить нужное время срабатывания. Решить большинство проблем предшественников способны малогазовые составы, разработкой которых вплотную занялись после Первой мировой войны [1, 2].

Действие замедлительных составов состоит в следующем: начальный импульс (капсюля-воспламенителя, электрозапала, терочного воспламенителя) воспламеняет замедлительный состав, который должен легко воспламениться и сгорать со строго постоянной скоростью с разбросом не более 3%. Замедлительный состав служит передатчиком теплового импульса основному заряду, который обеспечивает конечный импульс самого изделия [2].

Штатная технология изготовления замедлителей-метод глухого прессования, имеет ряд недостатков: сложность процесса подготовки исходных компонентов; дозировка при прессовании осуществляется объемным методом, что приводит к значительному разбросу по массе, плотности и длине готовых изделий; ограниченность размеров готовых изделий по высоте и форме. Данных явлений можно избежать при использовании метода проходного прессования, который позволяет получать

однородные составы с высокой воспроизводимостью баллистических характеристик и уровнем механических характеристик. ООО «Интех» разработал ряд пиротехнических замедляющих шнуров, изготавливаемых методом проходного прессования. В работе исследовалась возможность использования данного типа шнуров для замедлителей в системах инициирования для горнорудной промышленности. На основе аналитического анализа, исходя из тактико-техническим характеристик (скорость горения при атмосферном давлении в диапазоне 6-12 мм/с), для исследований нами были выбраны шнуры марок ШЗ-6/1-Н, ШЗ-7/1-Н, ШЗ-9/1-Ф, изготовленных из составов 6-Н, 7-Н, 9-Ф.

### Методическая часть

Составы 6-Н и 7-Н изготовлены на основе каучука СКН-40, в составе 6-Н каучук СКН-40 пластифицирован ДБФ, состав 7-Н изготовлен без пластификатора. Состав 9-Ф принципиально отличается используемым фторированным каучуком-СКФ-32. Кроме полимерного связующего во все составы входят: окислители-калиевая селитра и перхлорат калия (ПХК), горюче-фенолформальдегидная смола, катализаторы и стабилизаторы горения-оксид железа и цинка, а также технологические добавки - стеарат кальция и комплексный модификатор фторопласт (Ф-4).

Были изучены баллистические и эксплуатационные характеристики данных составов: зависимость скорости горения от давления и температуры, определена температура вспышки, а также

определены механические свойства исследуемых составов.

Зависимость скорости горения от давления изучалась с помощью сжигания образцов в приборе постоянного давления. Методика эксперимента состоит в следующем: цилиндрические шашки пороха диаметром 7 мм и высотой 17 мм бронируются поливинилхлоридными трубками по боковой поверхности для обеспечения горения заряда параллельными слоями. Скорость горения определяется методом угловых точек в ППД в атмосфере азота с использованием датчика давления «Карат-ДИ» и цифрового осциллографа "Pico ADC-216". Процесс горения фиксируется в виде осциллограммы, на которой видны точки: начала горения и конца горения. Зная длину сгоревшего образца, можно вычислить среднюю скорость горения при среднем давлении. Далее производится сброс давления до необходимого при проведении следующего опыта.

Зависимость скорости горения от начальной температуры проводится следующим образом: бронированные ПВХ трубкой цилиндрические

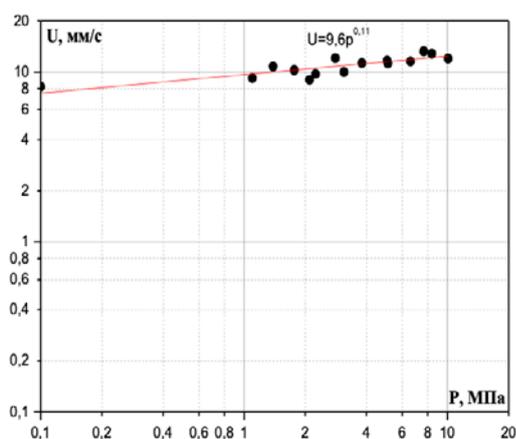
шашки диаметром 7 мм и высотой 35 мм термостатировались при заданной температуре в течении 2 часов и далее производится их сжигание в вытяжном шкафу. Время между изъятием образцов и их сжиганием составляло не более 15 с. Для каждого состава производилось по три параллельных опыта при каждой температуре.

Механические свойства: прочность и деформация при одноосном растяжении, определялись на разрывной машине марки FU 1000e.

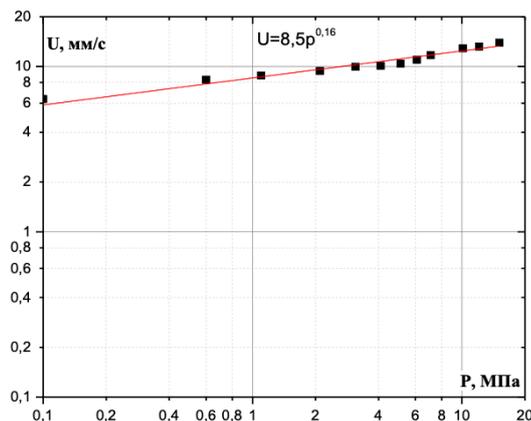
Определение температуры вспышки проводилось в соответствии с ГОСТ Р 51271-99.

### Экспериментальная часть

При сжигании составов на атмосферном давлении составы на основе СКН-40 показали практически одинаковую скорость горения, находящуюся в диапазоне 6-7 мм/с. Скорость горения состава на СКФ-32 несколько выше и равна 8 мм/с. Зависимость скорости горения от давления представлена на рисунках 1 (а, б), 2 и в таблице 1.



а)



б)

Рисунок 1 - Зависимость скорости горения от давления: а – состав 9-Ф, б – состав 7-Н

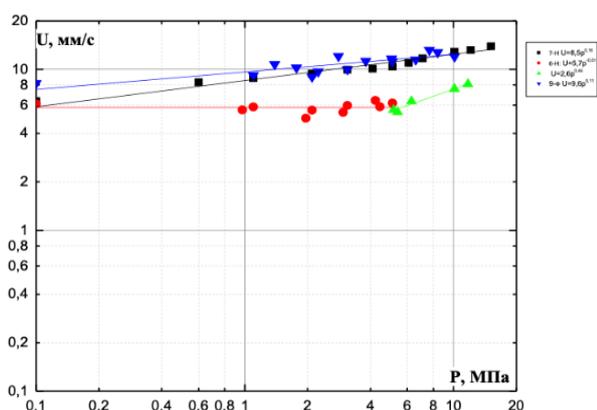


Рисунок 2 - Зависимость скорости горения от давления для составов: 6-Н, 7-Н, 9-Ф.

Установлено, что для всех исследуемых составов характерно низкое значение зависимости скорости горения от давления (от 0,1 до 15 МПа), которое лежит в диапазоне 0,11-0,16. Следует отметить, что для состава 6-Ф наблюдается перелом зависимости скорости горения при давлении равным 5,5 МПа. В

диапазоне от 0,1 МПа до 5,5 МПа,  $\nu$  для данного состава, практически равно нулю, далее оно возрастает до значения 0,46 (Рис 3).

Таблица 1. Зависимость скорости горения составов от давления

| Состав | Закон скорости горения $U = \nu P^\nu$ ( $\Delta p = 0,1-15,0$ МПа) |          |         |          |
|--------|---|----------|---------|----------|
|        | $\nu$   |          | $\nu$   |          |
|        | 0,1-5,5   | 5,6-15,0 | 0,1-5,5 | 5,6-15,0 |
| 6-Н    | 5,7   | 2,6      | -0,01   | 0,46     |
| 7-Н    | 9,6   |          | 0,11    |          |
| 9-Ф    | 8,5   |          | 0,16    |          |

Помимо исследования зависимости скорости горения от давления, в работе было изучено влияние начальной температуры, в диапазоне от -60 до +60 °С, на скорость горения при атмосферном давлении. Данные представлены в таблице 2 и рисунке 3.

Таблица 2. Зависимость скорости горения составов от начальной температуры

| Состав | T, °C | $U_{\text{ср}}$ , мм/с |       | $\beta$ |
|--------|-------|------------------------|-------|---------|
| 9-Ф    | -60   | 7,52                   | 1,150 | 0,0012  |
|        | 20    | 8,2                    |       |         |
|        | 60    | 8,65                   |       |         |
| 6-Н    | -60   | 5,11                   | 1,231 | 0,0017  |
|        | 20    | 5,91                   |       |         |
|        | 60    | 6,29                   |       |         |
| 7-Н    | -60   | 5,92                   | 1,115 | 0,0009  |
|        | 20    | 6,1                    |       |         |
|        | 60    | 6,6                    |       |         |

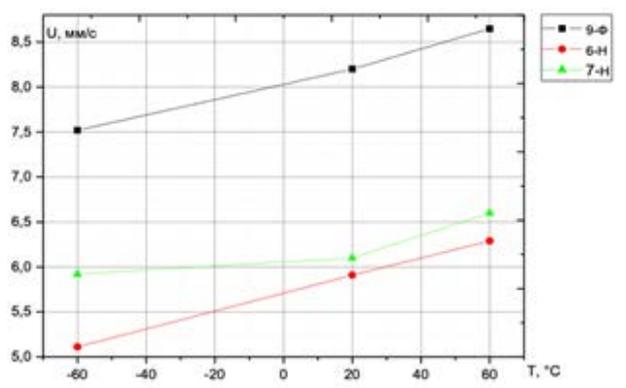


Рисунок 3 - Зависимость скорости горения от начальной температуры

Было установлено, что все составы имеют низкое значение коэффициента  $\beta$ , характерное для пиротехнических составов. Наименьшее значение коэффициента  $\beta$  имеет состав 7-Н ( $\beta = 0,0009$ ).

Таблица 3. Механические характеристики составов

| Механические характеристики          | Состав |       |       |
|--------------------------------------|--------|-------|-------|
|                                      | 6-Н    | 7-Н   | 9-Ф   |
| $\epsilon_p \parallel$ , %           | 74,44  | 15,72 | 28,13 |
| $\sigma_{\text{ср}} \parallel$ , МПа | 4,14   | 7,70  | 2,86  |

Механические характеристики образцов представлены в таблице 3. Следует отметить, что значения деформации и прочности составов при одноосном растяжении находятся на достаточно высоком уровне.

В ходе работы также было установлено, что все исследуемые составы обладают достаточно высокой термической устойчивостью. Наибольшей температурой вспышки обладает состав 9-Ф, что можно объяснить более термостойким типом связующего.

Таблица 4. Температура вспышки составов

| Состав | 6-Н | 7-Н | 9-Ф |
|--------|-----|-----|-----|
| T, °C  | 310 | 327 | 336 |

Достаточно высокие показатели по температуре вспышки позволяет заключить о стабильности баллистических характеристик при долгосрочном хранении данных составов.

### Заключение

Исходя из анализа полученных данных и по совокупности баллистических и эксплуатационных параметров, наиболее перспективными для дальнейших исследований, с нашей точки зрения, являются составы 7-Н и 9-Ф. Применение состава 6-Н допустимо только для изделий с максимальным рабочим давлением до 5 МПа.

### Список литературы

1. Мельников В. Э. Современная пиротехника / В. Э. Мельников – Москва . 2014. – 480 с.
2. Ладыгин Ю. О. Введение в пиротехнику / Ладыгин Ю. О. – Москва. – 132 с.
3. Шидловский А. А. Основы пиротехники / А. А. Шидловский – Москва: «Машиностроение», 1973. – 280 с.

УДК 662.352:662.311.11

Готфрид С.Д., Макринов Д.В., Михалёв Д.Б.

## ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ДЫМООБРАЗОВАНИЯ И ОГNETУШАЩУЮ СПОСОБНОСТЬ АЭРОЗОЛЕОБРАЗУЮЩЕГО ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО СОСТАВА

**Готфрид Софья Дмитриевна**, инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: [sonyagotfrid@list.ru](mailto:sonyagotfrid@list.ru)

**Макринов Денис Викторович**, выпускник кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; **Михалёв Дмитрий Борисович**, старший преподаватель кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

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

*Изучено влияние рецептурных факторов на коэффициент дымообразования и огнетушащую способность аэрозольобразующего пиротехнического состава, перерабатываемого методом проходного прессования. Исследована возможность регулирования баллистических характеристик аэрозольобразующего состава за счет введения в него катализатора горения – салицилата меди. Показано, что замена перхлората калия на нитрат аммония в аэрозольобразующем составе приводит к снижению коэффициента дымообразования и снижению температуры горения состава, также к незначительному ухудшению огнетушащей способности. Введение салицилата меди в состав, как катализатора горения, приводит к увеличению скорости горения и улучшению огнетушащей способности за счет более тонкого диспергирования аэрозоля в процессе горения.*

**Ключевые слова:** пиротехнические композиции, аэрозольобразующие огнетушащие составы, коэффициент дымообразования, огнетушащая способность.

## INFLUENCE OF RECIPE FACTORS ON THE SMOKE GENERATION COEFFICIENT AND FIRE EXTINGUISHING ABILITY OF AEROSOL FORMING PYROTECHNICAL COMPOSITION

Gotfrid S.D., Makrinov D.V., Mikhalev D.B.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The influence of prescription factors on the smoke generation coefficient and fire-extinguishing ability of an aerosol-forming pyrotechnic composition processed by the continuous pressing method has been studied. The possibility of controlling the ballistic characteristics of an aerosol-forming composition by introducing into it a combustion catalyst, copper salicylate, has been studied. It is shown that the replacement of potassium perchlorate with ammonium nitrate in the aerosol-forming composition leads to a decrease in the smoke generation coefficient and a decrease in the combustion temperature of the composition, as well as to a slight deterioration in the fire extinguishing ability. The introduction of copper salicylate into the composition as a combustion catalyst leads to an increase in the combustion rate and an improvement in the fire extinguishing ability due to a finer dispersion of the aerosol during the combustion process.*

**Keywords:** pyrotechnic compositions, aerosol-forming fire-extinguishing compositions, smoke formation coefficient, fire-extinguishing ability.

Для применения аэрозольной системы пожаротушения существует целый ряд ограничений, в частности - задымлённость объектов, где применяется аэрозольное пожаротушение.

В основном аэрозольное пожаротушение применяется в складских помещениях и других объектах, где присутствует ограниченное количество людей [1]. Более широкое использование аэрозольобразующих огнетушащих систем (АОС) препятствует тот факт, что при работе огнетушителя создается значительная задымленность помещения [2], которое способно вызвать дезориентацию человека в помещении, что может быть очень опасно, например, при экстренной эвакуации, поэтому одной из главных задач расширения сферы применения аэрозольных огнетушителей является снижение задымленности помещения. В данной работе проведено определение эффективности аэрозольобразующих составов в комплексе с оценкой коэффициента дымообразования. Целью данной работы является изучение влияния рецептурных параметров на огнетушащую способность

и коэффициент дымообразования аэрозольобразующих составов; изучение возможности повышения огнетушащей способности АОС за счет введения в его состав катализатора горения – салицилата меди. Объектом исследования был выбран штатный аэрозольобразующий огнетушащий состав СУ-33 [3]. Аэрозольобразующий огнетушащий состав СУ-33 содержит: окислители – калиевая селитра и перхлорат калия (ПХК), связующее – идиол, пластифицированный дибутилфталатом (ДФБ), комплексный модификатор – фторопласт-4 (Ф-4) и технологические добавки.

Коэффициент дымообразования определяется на установке, схематично представленной на рисунке 1. Из исследуемого состава изготавливают образцы массой  $1 \pm 0,01$  г каждый, а геометрические размеры образца (длина, ширина и высота) должны превышать размер его критического диаметра горения.

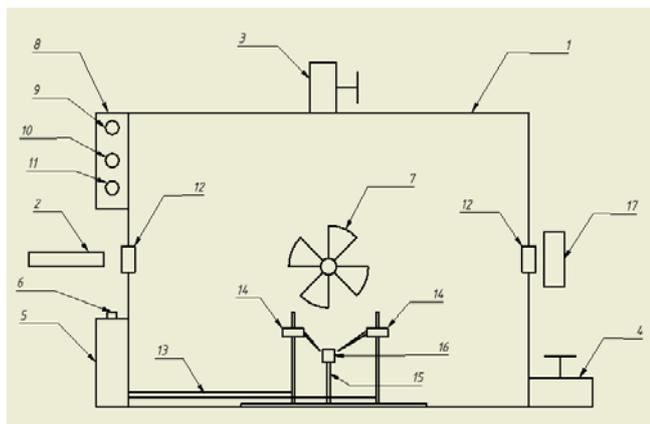


Рисунок 1 – Установка определения коэффициента дымообразования: 1- Дымовая камера; 2 – источник света; 3,4 – краны; 5 – высоковольтный преобразователь системы воспламенения; 6 – выключатель; 7- вентилятор; 8 – пульт управления; 9 – кнопка включения источника света; 10 – кнопка включения вентилятора; 11- кнопка воспламенения; 12 – окошки; 13 – высоковольтные провода; 14 – электроды; 15 – держатель образца; 16 – образец; 17 – люксметр.

Перед началом испытания производится замер начальной освещенности ( $I_0$ ). После полного сгорания образца в камере включается вентилятор и непрерывно отслеживается показатель люксметра, записывается минимальное значение показателя ( $I_{min}$ ). Рассчитывается коэффициент дымообразования по формуле:

$$D = \frac{V}{L \cdot m} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right),$$

где  $V$  – объем камеры [м<sup>3</sup>];  $V = 0,285$  м<sup>3</sup>;  $L$  – длина светового луча [мм];  $L=749$  мм;  $m$  – масса навески [г];  $I_0, I$  – начальное и конечное значение освещенности [лк].

Оценка огнетушащей способности (ОТС) определяется на установке представленной на рисунке 2.

В качестве имитатора очага пожара использовали «спиртовку» ( $d = 3,2$  мм). В закрытом шкафу сжигали образец пороха, затем усредняли аэрозоль в течение 20 секунд лопастным вентилятором диаметром 100 мм. После этого выключали вентиляторы, выводили столик с горелкой из шкафа, поджигали её, ждали несколько секунд, чтобы пламя разгорелось, и вводили обратно.

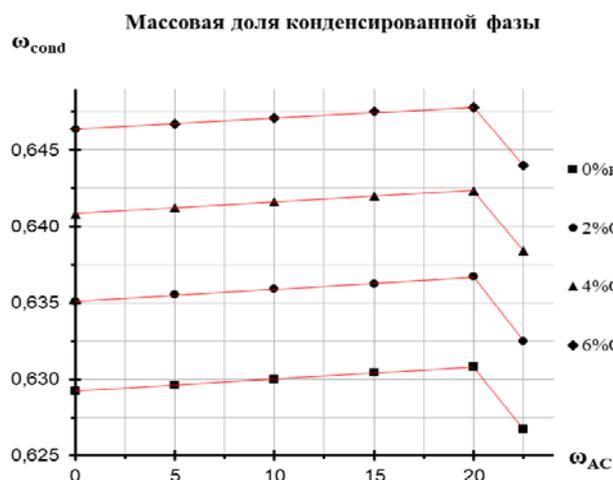


Рисунок 3 – Зависимость содержания к-фазы в продуктах сгорания от содержания аммиачной селитры с различным содержанием салицилата меди

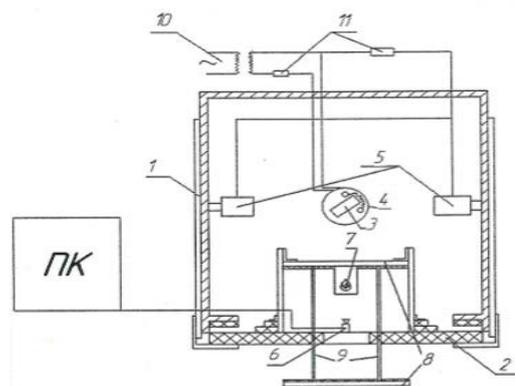


Рисунок 2 – Схема установки для определения ОТС композиций: 1 – металлический шкаф; 2 – дверь из органического стекла; 3 – образец пороха; 4 – система воспламенения образца; 5 – вентилятор; 6 – видеокамера; 7 – горелка; 8 – створки для открывания и закрывания окна для ввода горелки; 9 – направляющие створок; 10 – трансформатор; 11 – кнопки для системы воспламенения и вентиляторов.

Огнетушащую способность (ОТС) оценивали путем определения зависимости времени погасания пламени горелки на изопропанол от массы ( $m$ ) сгоревшего аэрозольобразующего состава (АОС) в установке объемом 0,3 м<sup>3</sup>. За характеристику ОТС (г/м<sup>3</sup>) принимали массу, при которой происходит характерный излом в нижней части на зависимости  $\ln t = f(m)$ , отнесенной к единице защищаемого объема.

$$ОТС = m/Vm.$$

На первом этапе, с помощью программы REAL, было проведено термодинамическое проектирование. Было изучено возможность замены части окислителя (перхлората калия) на аммиачную селитру и влияние замены на термодинамические характеристики: содержание конденсированной фазы в продуктах горения (рис. 3), содержание солей калия в продуктах сгорания, коэффициент избытка окислителя (рис. 4), а также температура горения состава и содержание гидроксида калия в равновесном составе (рис. 5). Также было изучено влияние ввода салицилата меди (СМ) в состав на вышеперечисленные параметры.

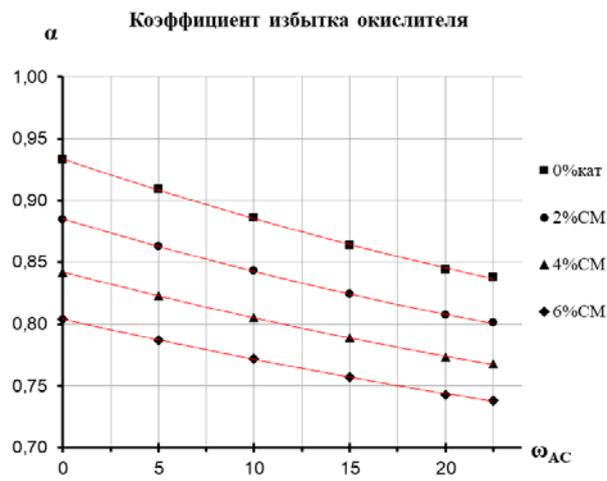


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента избытка окислителя от содержания аммиачной селитры для составов с различным содержанием салицилата меди

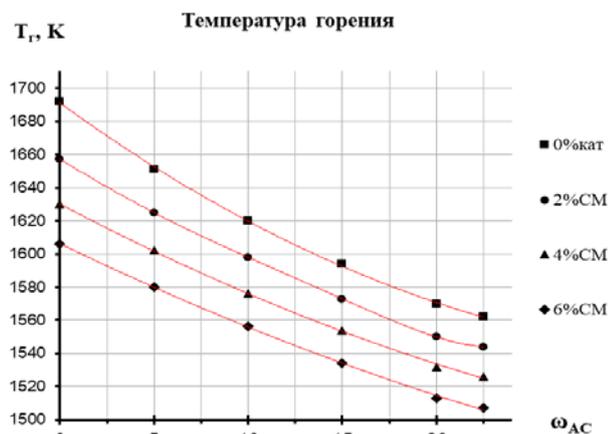


Рисунок 5 – Зависимость температуры горения от содержания аммиачной селитры для составов с различным содержанием салицилата меди

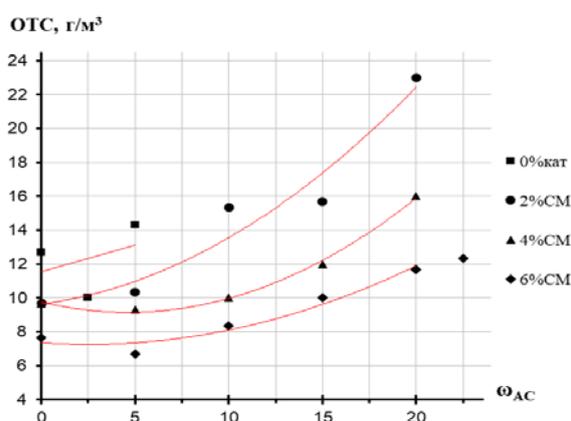


Рисунок 6 – Зависимость ОТС от содержания аммиачной селитры для составов с различным содержанием салицилата меди

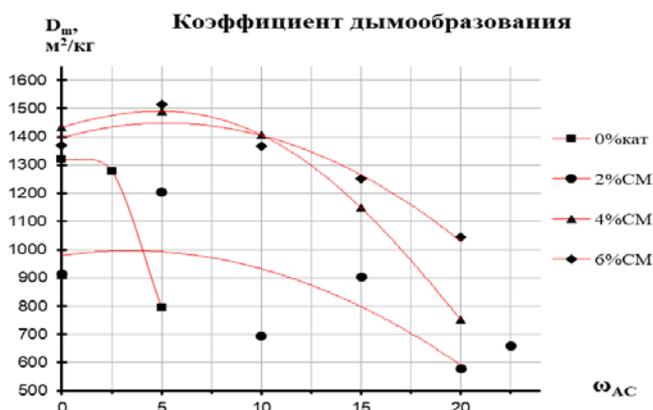


Рисунок 8 – Зависимость коэффициента дымообразования от содержания аммиачной селитры для составов с различным содержанием салицилата меди

Введение в состав катализатора горения (салицилата меди) более 2% позволяет обеспечить устойчивость горения даже при содержании 20% аммиачной селитры в составе (рис. 7). При этом наблюдается некоторое ухудшение ОТС с 8 до 12 г/м<sup>3</sup> (рис. 6), но коэффициент дымообразования снижается в 1,5 раза (рис. 8). Дальнейшее увеличение салицилата меди в составе способствует увеличению скорости горения и улучшению ОТС. Так при содержании в составе аммиачной селитры 20% и салицилата меди 6%

Замещение ПХК на нитрат аммония приводит к незначительному повышению массовой доли к-фазы в продуктах (рис. 3) и снижению коэффициента избытка окислителя на 10% (рис. 4). Температура горения снижается на 100 К (рис. 5).

На следующем этапе исследования были изготовлены образцы с использованием процесса вальцевания, и определена их огнетушная способность (рис. 6), скорость горения (рис. 7) и коэффициента дымообразования (рис. 8).

Замена ПХК на нитрат аммония, в исходном составе, приводит к ухудшению огнетушной способности АОС и снижению скорости горения вплоть до полного прекращения горения при атмосферном давлении при содержании аммиачной селитры более 5% (рис. 6).

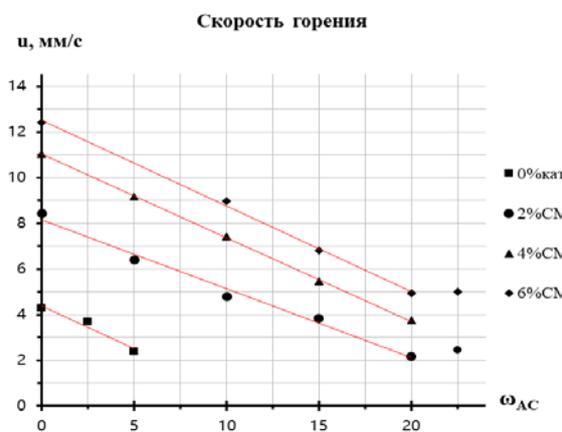


Рисунок 7 – Зависимость скорости горения от содержания аммиачной селитры для составов с различным содержанием салицилата меди

наблюдается значительное снижение коэффициента дымообразования с 1400 до 800 м<sup>2</sup>/кг., а эффективная огнетушная способность состава остается на уровне исходного состава. Данный факт можно объяснить за счет улучшения диспергирования аэрозоля газообразными продуктами, отходящими от поверхности горения с высокой скоростью.

Таким образом, при сохранении тактико-технических характеристик исходного состава (скорость горения - 4 мм/с, ОТС - 12 г/м<sup>3</sup>), замена перхлората калия на аммиачную селитру в количестве 20% совместно с вводом 6% салицилата меди позволяет снизить коэффициент дымообразования в 1,75 раза, при снижении расчетной температуры горения на 100 К и кроме того в продуктах горения отсутствуют токсичные хлорсодержащие соединения, что повышает экологичность состава.

#### Список литературы

1. Шидловский А. А. Основы пиротехники / А. А. Шидловский – Москва: «Машиностроение», 1973. – 280 с.
2. Дудырева А.С. Разработка пиротехнических составов / А. С. Дудырева – Москва – 50 с.
3. Мельников В. Э. Современная пиротехника / В. Э. Мельников – Москва . 2014. – 480 с.

УДК 614.835

Устинова С.В., Шушпанов А.Н., Колосков С.А., Васин А.Я.

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРООПАСНОСТИ АЗОРУБИНА

Устинова Софья Валерьевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры Техносферной безопасности  
 Шушпанов Александр Николаевич – к.т.н., доцент кафедры Техносферной безопасности;  
 shushpanov.a.n@muctr.ru

Колосков Сергей Анатольевич – аспирант кафедры Технологии тонкого органического синтеза и химии красителей

Васин Алексей Яковлевич – д.т.н., профессор кафедры Техносферной безопасности  
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва,  
 125047, Миусская площадь, дом 9.

Для пищевого азокрасителя Азорубин установлена склонность к интенсивному экзотермическому превращению, осуществлен подход к уточнению справочных данных по температуре плавления (332 °С), рассчитана энтальпия образования в газовой фазе (–1024 кДж/моль), энтальпии фазовых переходов плавления и испарения (127 и 29 кДж/моль соответственно), энтальпия образования твердого вещества (–1180 кДж/моль), а также вычислена теплота сгорания (–18,55 МДж/моль). Выяснено, что пылевоздушная смесь азокрасителя пожаровзрывобезопасна (ПВБ).

Ключевые слова: азорубин, E122, температура плавления, энтальпия образования, теплота сгорания.

## THERMAL ANALYSIS AND DETERMINATION OF SOME INDICATORS OF FIRE HAZARD OF AZORUBIN

Ustinova S.V., Shushpanov A.N., Koloskov S.A., Vasin A.Ya.

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

For the food azo dye Azorubine, a tendency to intense exothermic transformation was established, an approach was made to refine the reference data on the melting temperature (332 °C), the enthalpy of formation in the gas phase (–1024 kJ/mol), the enthalpies of phase transitions of melting and evaporation (127 and 29 kJ/mol, respectively), the enthalpy of solid formation (–1180 kJ/mol), and the heat of combustion (–18.55 MJ/mol) was calculated. It was found out that the dust-air mixture of azo dye is fire and explosion proof.

Key words: Azorubin, E122, melting temperature, enthalpy of formation, heat of combustion.

Текущая ситуация с импортзамещением в России остро ставит многие вопросы перед химической промышленностью. Не последнее место среди этих вопросов занимает постоянное совершенствование и создание новых синтетических красителей, в том числе пищевых. Важно всесторонне изучать получаемую продукцию, чтобы полученные вещества не были вредны или токсичны, а производство было пожаровзрывобезопасно.

Исследуемый краситель Азорубин (динатрий-4-гидрокси-2-[(Е)-(4-сульфонато-1-нафтил)дiazенил] является синтетическим пищевым красителем темно-бордового цвета и в производственной номенклатуре встречается еще под несколькими названиями: кармуазин, краситель органический кислотный красный 2С, пищевая добавка E122 [1]. Указанный краситель широко применяется в фармацевтике, парфюмерной и косметической промышленности, пищевой промышленности. Природных аналогов у данного красителя нет.

Азорубин относится к азокрасителям нафталинового ряда. Хорошо растворим в воде, запаха и вкуса не имеет, имеет низкую чувствительность к свету и устойчив к термообработке. Эмпирическая формула  $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ , молекулярная масса 502,44 моль. Структурная формула вещества приведена на рис. 1.

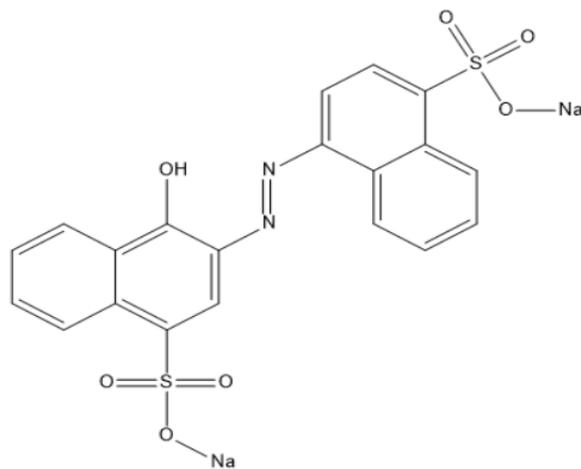


Рис. 1. Структурная формула Азорубина

Образец для исследования предоставлен ассоциацией «ЦЕМЕСС», образец сравнения синтезирован на кафедре «Технологии тонкого органического синтеза и химии красителей» РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Перед началом исследований структурная формула азорубина и чистота образца были подтверждены методом ИК-спектроскопии, выполненной в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 FT-IR. Расшифровку спектров проводили по

справочнику [2]. Были обнаружены основные спектры поглощения для бензольных колец ( $1604$ ,  $1574$  и  $1774$   $\text{см}^{-1}$ ), нафтола ( $140$   $\text{см}^{-1}$ ), гидроксигруппы ( $654$   $\text{см}^{-1}$ ) и азогруппы ( $1435$   $\text{см}^{-1}$ ).

Далее для образца азорубина провели термический анализ методом TG-DTA в окислительной (воздух) среде. Соответствующие кривые, полученные при скорости нагрева  $10$   $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  представлены на рис. 2.

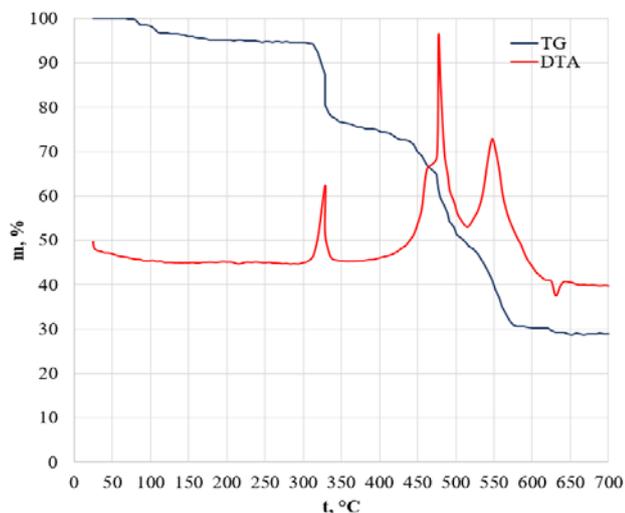


Рис. 2. TG-DTA кривые Азорубина в интервале температур  $25$ – $700$   $^{\circ}\text{C}$  при скорости нагрева  $10$   $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , среда: воздух

Азорубин показал хорошую термическую устойчивость в пределах заявленных потребительских свойств, присущих пищевому красителю, который находит применение, например, в выпечке. Экзотермический эффект, который можно связать с термоллизом, начинается при относительно высокой температуре в  $299$   $^{\circ}\text{C}$ , достигая пика при  $329$   $^{\circ}\text{C}$ . Потеря массы при этом составляет  $23$  %. Наличие экзотермического пика на первичном этапе разложения вещества говорит о склонности вещества к экзотермическому разложению, что является показателем пожароопасности.

При  $418$   $^{\circ}\text{C}$  начинается окончательное разложение, связанное с самовоспламенением, очевидно, протекающее в два этапа – на это указывают перекрывающиеся экзотермические эффекты, имеющие максимумы при  $477$  и  $547$   $^{\circ}\text{C}$  и имеющие дифференцированные ступени потери массы в  $23$  и  $20$  % соответственно. Всего в ходе эксперимента образец теряет  $70$  % массы, в тигле остается легко вынимающийся плотный сажевый каркас.

Для определения теплоты сгорания по закону Гесса, как предписывает пособие [3], потребовалось

определить энтальпию образования в газовой фазе и энтальпии фазовых переходов. Для определения энтальпии образования в газовой фазе был задействован ранее хорошо зарекомендовавший себя программный комплекс ChemBio+MOPAC 2016 [4]. Наилучшие результаты для данного класса веществ дают гамильтонианы группы RM6-, было получено среднее значение энтальпии образования  $-1024$   $\text{кДж}/\text{моль}$ .

Для подхода к расчёту энтальпий фазовых переходов азорубина необходимо было определиться с его температурами плавления и кипения. Справочные данные о температуре кипения отсутствуют, а о температуре плавления не слишком точны, будучи ограничены указанием на то, что она “превышает  $300$   $^{\circ}\text{C}$ ” (CAS, Reaxys). Рассмотрение кривых TG-DTA позволило вынести предположение о том, что плавление происходит одновременно с разложением, схожее поведение ранее показывали нафтохинондиазиды (НХД) [5].

Как и в случае с НХД, за температуру плавления была принята температура начала потери массы при разложении,  $313$   $^{\circ}\text{C}$ , что не противоречит справочным данным. Наконец, был применен расчет в программе EPI Suite, который также дал непротиворечивое значение в  $350$   $^{\circ}\text{C}$ . За итоговую температурой плавления взяли среднее полученное значение в  $332$   $^{\circ}\text{C}$ . Температуру кипения также рассчитали в EPI Suite, она составила  $908$   $^{\circ}\text{C}$ .

Энтальпии плавления и кипения рассчитали по формулам Гамбилла и Кистяковского-Фиштайна соответственно, согласно работе [6]. Теплота сгорания была рассчитана по закону Гесса, расчет был проверен методом Коновалова-Хандрика (также [6]). Методы дали близкие значения, что свидетельствует о правильности расчетов. Полученные значения приведены в таблице 1.

Для Азорубина был поставлен опыт в стеклянном взрывном цилиндре с целью нахождения нижнего концентрационного предела распространения пламени в пылевоздушной смеси. Образец оказался пожаровзрывобезопасным (ПВБ). В результате эксперимента вещество дало последовательные отказы при массе навески в форкамере взрывного цилиндра  $2$  г, что соответствует концентрации  $500$   $\text{г}/\text{м}^3$ . Такой результат объясним ингибирующей способностью групп  $-\text{SO}_3\text{Na}$ , общая доля которых в молекуле составляет  $38\%$ , что значительно превышает предел ингибирования для данной группы [7].

Таблица 1. Теплоты сгорания Азорубина и промежуточные данные для их получения

| $t_{\text{кип}}$<br>$^{\circ}\text{C}$ | $t_{\text{пл}}$<br>$^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_{\text{ф.г.ф.}}$<br>$\text{кДж}/\text{моль}$ | Энтальпия фазовых переходов                          |   | $\Delta H_{\text{ф.т.ф.}}$<br>$\text{кДж}/\text{моль}$ | $\Delta H_{\text{сг}}$ , $\text{МДж}/\text{кг}$ |                        |
|--|---------------------------------------|--|--|---|--|---|------------------------|
|  |                                       |  | $\Delta H_{\text{пл}}$ ,<br>$\text{кДж}/\text{моль}$ | $\Delta H_{\text{исп}}$ ,<br>$\text{кДж}/\text{моль}$ |  | по закону Гесса                                 | по Коновалову-Хандрику |
| 332                                    | 908                                   | -1024  | 532  | 113   | -1670  | -17,89  | -17,81                 |

Резюмируя проведенные исследования и расчеты, можно сказать, что Азорубин представляет большой интерес с точки зрения его пожаровзрывоопасности – вещества, склонные к экзотермическому разложению, пусть и сравнительно термостойкие, должны быть тщательно и подробно изучены. Начало исследованиям положено, и коллектив авторов планирует продолжать работу в данном направлении для получения максимального спектра показателей пожаровзрывоопасности Азорубина.

#### Список литературы

1. Смирнов Е.В. Пищевые красители. Справочник / Е. В. Смирнов – Санкт-Петербург: Издательство «Профессия», 2009.– 352с.
2. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б. Н. Тарасевич – Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, 2012.– 55с.
3. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Руководство / – Москва: ВНИИПО, 2002.– 77с.
4. Васин А.Я. Пожаровзрывоопасность баклофена и его полупродуктов, полученных новым способом / Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г. // Химическая промышленность сегодня – 2020. – № 2 – С.52–59.
5. Шушпанов А.Н. Пожаровзрывоопасность ряда нафтохинондиазидных фоторезистов: дис. кандидата технических наук: 05.26.03 / А. Н. Шушпанов – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021.– 178с.
6. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. - Москва: Химия, 1979, 416 с. / В. Т. Монахов – Москва: Химия, 1979.– 416с.
7. Васин А. Я. Взаимосвязь химического строения и пожаровзрывоопасности органических красителей, лекарственных средств и их аэрозвесей: дис. доктор технических наук: 05.17.07 – 2008.

УДК 661.311.11

Аверьянов А.А., Гулаков М.Ю., Денисюк А.П.

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗАТОР ГОРЕНИЯ ДЛЯ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Аверьянов Артем Андреевич – студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Гулаков Михаил Юрьевич – аспирант 3 года, ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, gulakovmu@muctr.ru;

Денисюк Анатолий Петрович – доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

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

*В работе исследован ряд экологически безопасных катализаторов горения: салицилата железа, оксидов олова и висмута и хлорида натрия – на горение топлива на основе нитрата аммония и нитроцеллюлозы, пластифицированной тройным пластификатором. Топливо получали с использованием вальцевания и проходного прессования. Показано, что наибольшее влияние на скорость горения топлива оказывает салицилат железа. Эффективность действия зависит от его количества в топливе и давления, при котором происходит горение: с увеличением количества катализатора эффективность его действия возрастает, а с повышением давления уменьшается, что приводит к значительному снижению зависимости скорости горения  $U(P)$ . Показано, что углеродные нанотрубки оказывают более низкое влияние на эффективность действия салицилата железа при горении топлива с нитратом аммония, чем на горение баллистических топлив без него. Показано, что  $\text{SnO}_2$  оказывает отрицательное влияние на горение топлива, снижая его скорость горения при давлении 5 и 15 МПа в 1,1 и ~1,4 раза соответственно.*

**Ключевые слова:** топливо с нитратом аммония, скорость горения, катализаторы горения, экологические катализаторы

## THE ENVIRONMENTAL BURNING RATE CATALYST FOR AMMONIUM NITRATE BASED PROPELLANTS

Averyanov A.A., Gulakov M.Yu., Denisjuk A.P.

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

*In work, a number of environmentally friendly combustion catalysts were studied: iron salicylate, tin and bismuth oxides, and sodium chloride - for the combustion of propellant based on ammonium nitrate and nitrocellulose plasticized with a triple plasticizer. The composition was obtained using rolling and through-pressing. It is shown that iron salicylate has the greatest influence on the burning rate. The effectiveness of the action depends on its amount in the composition and the pressure at which combustion occurs: with an increase in the amount of catalyst, the efficiency of its action increases, and with an increase in pressure it decreases, which leads to a significant decrease in the dependence  $U(P)$ . It is shown that carbon nanotubes have a lower effect on the efficiency of iron salicylate in the combustion of fuel with ammonium nitrate than on the combustion of ballistic fuels without it. It is shown that  $\text{SnO}_2$  has a negative effect on propellant combustion, reducing the rate at a pressure of 5 and 15 MPa by 1,1 and 1,4 times*

**Key words:** burning rate, combustion catalysts, propellant contains ammonium nitrate, environmental friendly catalysts

Использование порохов и топлив в народном хозяйстве широко распространено. Эти топлива должны соответствовать ряду требований: иметь регулируемую скорость горения, ее низкую зависимость от давления, в продуктах горения не должно содержаться экологически опасных газов и твердых веществ. Кроме того, они должны иметь низкую чувствительность к различным воздействиям (удару, трению и др.) Несомненно, что в этом плане вызывает интерес разработка топлив на основе нитрата аммония (НА), для использования их в различных газогенераторах (систем пожаротушения, газовых рулей, подушек безопасности) и геофизических ракет. Эти составы обладают еще рядом достоинств, таких как широкая сырьевая база и низкая стоимость НА. В [1] были предложены

составы топлива с нитратом аммония, в которых в качестве связующего использовался низкокалорийный порох. В его состав вводился НА в количестве 70-75%. Топливо получали с использованием вальцевания и проходного прессования. Это обеспечивало его высокие механические характеристики. Для таких составов [2], эффективными катализаторами являются соли никеля в сочетании с бихроматом калия и сажей. Они позволяют увеличивать скорость горения при давлении 2 МПа до 7 раз и снижать параметр  $\nu$  в законе горения до ~0,4 в широком диапазоне давления. Затем было показано [3], что замена сажи на углеродные нанотрубки, приводит к усилению действия катализаторов, например, при давлении 2 МПа

скорость увеличивается в 9 раз, а параметр  $\nu$  снижается в 2 раза. Однако, такие катализаторы являются токсичными и в продуктах горения образуют соединения хрома и никеля. Поэтому для указанных топлив необходимо найти «экологически чистые» катализаторы. Это и явилось целью работы. В работе [4] показано положительное действие оксидов олова, висмута, железа, а также салицилата железа, синтезированного в дипломной работе [6], на горение баллиститных порохов. А в [5] показано, что хлориды щелочных металлов способствуют катализу разложения нитрата аммония. Эти вещества использовали в качестве катализаторов, их вводили в индивидуальном виде и в сочетании с углеродными нанотрубками.

В качестве базового топлива была использована композиция, состоящая из 70% нитрата аммония и 30% баллиститного пороха состава: 34,9% нитроцеллюлозы, 41,1% динитродиаэтиленгликоля, 14,8% динитротолуола, 6,6% дибутилфталата, 1,6% централита №2, 1% индустриального масла. Образцы топлива изготавливались с помощью вальцевания и высокопроизводительного метода проходного прессования.

Скорость горения измерялась с помощью прибора постоянного давления методом угловых точек на образцах цилиндрической формы диаметром 6 мм и длиной 15-20 мм. Эффективность действия

катализаторов оценивалась параметром  $Z=U_k/U_0$ , где  $U_k$  и  $U_0$  – скорости горения катализированного образца и образца без катализатора, а также влиянием на коэффициент  $\nu$  в законе скорости горения  $U=BP^\nu$ .

В первой серии опытов было проверено действие следующих катализаторов:  $SalFe$ ,  $SnO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $NaCl$ , вводимых в количестве 3%. Результаты эксперимента приведены на рисунке 1 и в таблице 1.

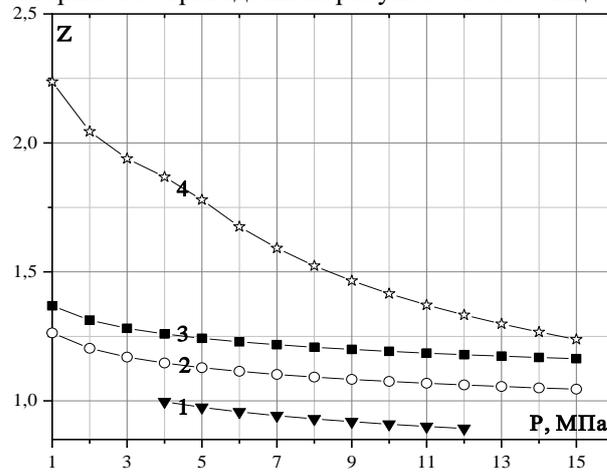


Рис.1. Зависимость эффективности действия катализатора от давления:

1 –  $SnO_2$ ; 2 –  $NaCl$ ; 3 –  $Bi_2O_3$ ; 4 –  $SalFe$

Таблица 1. Параметры горения состава с катализаторами

| Добавка      | Закон горения |       |                  | $U_1$ , мм/с | $Z_1$ | $U_{10}$ , мм/с | $Z_{10}$ |
|--------------|---------------|-------|------------------|--------------|-------|-----------------|----------|
|              | $B$           | $\nu$ | $\Delta P$ , МПа |              |       |                 |          |
| Без добавок  | 0,8           | 0,88  | 1-20             | 0,8          | -     | 5,8             | -        |
| 3% $SalFe$   | 1,7           | 0,75  | 1-4              | 1,7          | 2,2   | 8,2             | 1,4      |
|              | 2,3           | 0,55  | 4-16             |              |       |                 |          |
| 3% $SnO_2$   | 0,9           | 0,78  | 4-12             | -            | -     | 5,2             | 0,9      |
| 3% $Bi_2O_3$ | 1,0           | 0,82  | 1-15             | 1,0          | 1,4   | 6,2             | 1,2      |
| 3% $NaCl$    | 0,9           | 0,81  | 1-15             | 0,9          | 1,3   | 6,9             | 1,1      |

Как видно из таблицы 1 и рисунка 1 наибольшее влияние на скорость горения оказывает салицилат железа, он увеличивает ее в 2,2 раза при давлении 1 МПа и в 1,4 раза при 10 МПа, при этом существенно снижает параметр  $\nu$  от 0,88 до 0,55. Это является важным моментом, так как низкая зависимость скорости горения от давления обеспечивает стабильную работу ракетного двигателя и газогенератора. Оксид висмут и хлорид натрия оказывают слабое влияние – скорость горения увеличивается при 1 МПа в 1,4 и 1,3 раза соответственно. Действие оловянного катализатора ограничено – топливо начинает гореть только с 4 МПа (базовое топливо начинает с 1 МПа). В целом, 3%  $SnO_2$  оказывает отрицательное влияние на скорость горения, снижая ее на промежутке давления от 4 до 13 МПа в 0,9 раз. Поэтому в дальнейших экспериментах исследовано влияние различного содержания салицилата железа на скорость горения базового состава.

Влияние количества  $SalFe$  на скорость горения представлена на рисунках 2 и 3, а также в таблице 2.

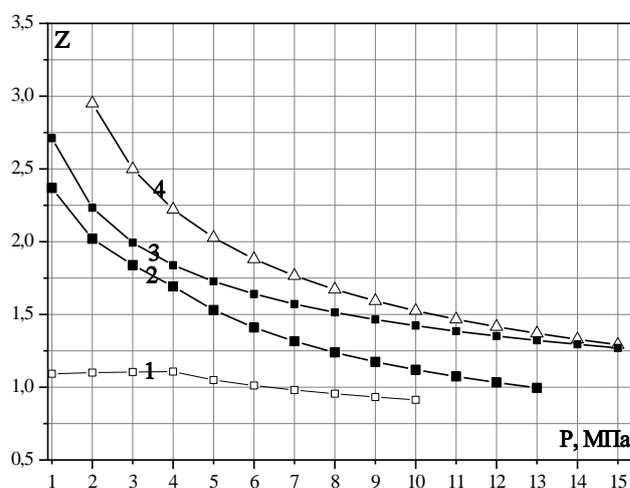


Рис.2 Зависимость эффективности влияния различного количества катализатора от давления:

1 – 1%; 2 – 2%; 3 – 3%; 4 – 5%

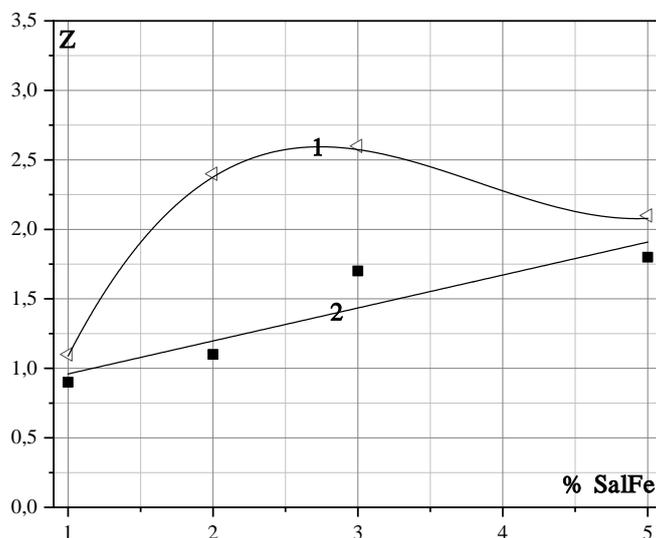


Рис.3. Зависимость эффективности влияния катализатора при различном давлении от его содержания в топливе: 1 – 1 МПа; 2 – 10 МПа

Таблица 2. Параметры горения составов с различным содержанием салицилата железа

| Добавка     | Закон горения |      |         | U <sub>1</sub> , мм/с | Z <sub>1</sub> | U <sub>10</sub> , мм/с | Z <sub>10</sub> |
|-------------|---------------|------|---------|-----------------------|----------------|------------------------|-----------------|
|             | B             | v    | ΔP, МПа |                       |                |                        |                 |
| Без добавок | 0,8           | 0,88 | 1-20    | 0,8                   | -              | 4,9                    | -               |
| 1%SalFe     | 0,8           | 0,89 | 1-4     | 0,8                   | 1,1            | 5,3                    | 0,9             |
|             | 1,1           | 0,69 | 4-10    |                       |                |                        |                 |
| 2%SalFe     | 1,8           | 0,65 | 1-4     | 1,8                   | 2,4            | 6,5                    | 1,1             |
|             | 2,4           | 0,43 | 4-13    |                       |                |                        |                 |
| 3%SalFe     | 1,7           | 0,75 | 1-4     | 2,1                   | 2,6            | 8,2                    | 1,7             |
|             | 2,3           | 0,55 | 4-16    |                       |                |                        |                 |
| 5%SalFe     | 1,7           | 1,28 | 1-2     | 1,7                   | 2,1            | 8,8                    | 1,8             |
|             | 2,9           | 0,47 | 2-16    |                       |                |                        |                 |

Как видно из полученных данных, с увеличением содержания салицилата железа при давлении 1 МПа зависимость Z от P имеет максимум при содержании 3%SalFe – скорость горения увеличивается в 2,6 раза. При давлении 10 МПа эта зависимость является линейной – скорость горения увеличивается от 5,3 до 8,8 мм/с (табл.2). Видно, что топливо, содержащее 2% SalFe, имеет низкое значение v (0,43 при давлении больше 4 МПа).

Известно [6], что влияние катализаторов баллистических топлив значительно увеличивает сажа и особенно углеродные нанотрубки (УНТ). Поэтому на топливе, содержащему 2% SalFe, исследовано влияние УНТ на каталитический эффект. Результаты показаны на рисунке 4 и в таблице 3.

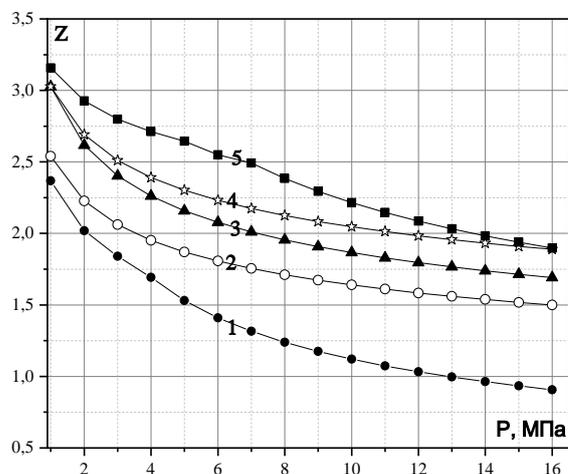


Рис.4. Эффективность действия 2% салицилата железа с различным содержанием УНТ: 1 – без УНТ; 2 – 0,5%; 3 – 1%; 4 – 1,5%; 5 – 2%

Таблица 3. Параметры горения составов с 2% SalFe и различным содержанием углеродных материалов

| Добавка         | Закон горения |      |         | U <sub>1</sub> , мм/с | Z <sub>1</sub> | U <sub>10</sub> , мм/с | Z <sub>10</sub> |
|-----------------|---------------|------|---------|-----------------------|----------------|------------------------|-----------------|
|                 | B             | v    | ΔP, МПа |                       |                |                        |                 |
| Без добавок     | 0,8           | 0,88 | 1-20    | 0,8                   | -              | 4,9                    | -               |
| 2%SalFe         | 1,8           | 0,65 | 1-4     | 1,8                   | 2,4            | 6,5                    | 1,1             |
|                 | 2,4           | 0,43 | 4-13    |                       |                |                        |                 |
| 2%SalFe+0,5%Т-М | 1,9           | 0,69 | 1-16    | 1,9                   | 2,5            | 9,5                    | 1,9             |
| 2%SalFe+1%Т-М   | 2,3           | 0,67 | 1-16    | 2,3                   | 2,9            | 10,8                   | 2,2             |
| 2%SalFe+1,5%Т-М | 2,3           | 0,71 | 1-16    | 2,3                   | 2,9            | 11,8                   | 2,4             |
| 2%SalFe+2%Т-М   | 2,4           | 0,77 | 1-5     | 2,4                   | 3,0            | 12,8                   | 2,6             |
|                 | 3,6           | 0,55 | 5-16    |                       |                |                        |                 |

Как видно из полученных данных, небольшое количество УНТ усиливает действие катализатора при повышенном давлении. Что приводит к изменению зависимости  $U(P)$  – пропадает излом, т.е. во всем интервале давления значение  $v$  постоянно (0,69). При повышенных давлениях (10 МПа) скорость горения увеличивается линейно. В зависимости от количества нанотрубок – при 1 МПа она растет в 3 раза, а при 10 МПа увеличивается в 2,6 раза. В целом, влияние салицилата железа совместно с УНТ почти не зависит от давления, поэтому они не уменьшают значения параметра  $v$ . Таким образом, нецелесообразно вводить в состав большого количества углеродных нанотрубок, так как это приводит к снижению баллистических характеристик, температуры горения и удельного импульса топлива.

Таким образом, был исследован ряд экологически чистых катализаторов горения. Показано, что наиболее эффективным среди прочих является салицилат железа, который позволяет увеличивать скорость горения в 2,7 раза при давлении 1 МПа и снижать параметр  $v$  от 0,88 до 0,55 в широком диапазоне давления от 4 до 16 МПа. Показано, что при увеличении количества  $SalFe$  скорость горения проходит через максимум при содержании 3%. Показано, что УНТ оказывают более низкое влияние на эффективность действия  $SalFe$  на горение топлива с нитратом аммония, чем в случае с баллиститными топливами без него. Целесообразно, в дальнейшем оценить технологические и реологические характеристики для определения оптимальных условий переработки данных топлив, а также оценить чувствительность данных топлив к физическим воздействиям для безопасности эксплуатации.

#### Список литературы

1. Денисюк А. П., Тве Е Зо, Чжан Хуэй Кунь. Горение энергетических композиций на основе активных связующих с нитратом аммония различной дисперсности // Вестник Казанского технологического ун-та, 2007. Т. 3-4. С. 142–147.
2. Денисюк А. П., Тве Е Зо, Черных С. В. Использование нитрата аммония в баллиститных порохах // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – Т. 5. – С. 39–43.
3. Денисюк А.П., Гулаков М.Ю., Сизов В.А. и др. Влияние катализаторов на скорость горения топлив на активном связующем с нитратом аммония // Горение и взрыв. — 2020. — Т. 13, № 4. — С. 114-119.
4. Денисюк А.П., Демидова Л.А. Особенности влияния некоторых катализаторов на горение баллиститных порохов // ФГВ. – 2004. – №4. – С.69-76.
5. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976. – 264 с.
6. Рукина А.М. Поиск экологически чистых (безопасных) катализаторов горения баллиститных топлив: дипломная работа специалиста. // РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва. – 2020. – 78 с.
7. 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.

УДК 662.352:662.311.11

Сидорова П.Г., Моисеев Д.М., Сизов В.А.

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ МАРГАНЦА НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИТНЫХ ТОПЛИВ

Сидорова Полина Геннадьевна – лаборант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; sidorova.p.g@muctr.ru

Моисеев Дмитрий Максимович – студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Сизов Владимир Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений.

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

*В статье рассмотрено влияние салицилата и цитрата марганца на скорость горения низкокалорийного и среднекалорийного баллиститных топлив в индивидуальном виде и в сочетании с углеродными материалами. В индивидуальном виде соли марганца слабо влияют на параметры горения. На эффективность действия цитрата марганца наибольшее влияние оказывают УНТ, модифицированные оксидом марганца. Для салицилата марганца на низкокалорийное топливо большее влияние также оказывают модифицированные УНТ, а для среднекалорийного – немодифицированные УНТ и сажа. В сравнении со итатными катализаторами, данные соли уступают по влиянию салицилату никеля, но эффективнее салицилата меди.*

*Ключевые слова: малотоксичные катализаторы, углеродные наноматериалы, соли марганца, катализ горения, баллиститные твердые ракетные топлива.*

## ORGANIC MANGANESE SALTS INFLUENCE ON COMBUSTION CATALYSIS OF DOUBLE-BASED PROPELLANT

Sidorova P.G.<sup>1</sup>, Moiseev D.M.<sup>1</sup>, Sizov V.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the effect of manganese salicylate and citrate on the burning rate of low- and medium-calorie double-based propellant as individual and in combination with carbon materials. As individual manganese salts have a similar effect on the burning rate. The greatest effect on manganese citrate is exerted by CNTs modified with manganese oxide on both calorie propellants. On manganese salicylate on low-calorie the highest influence also has CNT/Mn, and on medium-calorie the greatest influence has is exerted by unmodified CNTs and carbon black. Compared to commonly used catalysts, nickel salicylate has better effects, but manganese salts have greater effect than copper salicylate.*

*Keywords: burning rate modifiers, low toxicity, carbon nanomaterials combustion catalysis, manganese salts, double-based propellant.*

### Введение

Для регулирования (снижения) зависимости скорости горения баллиститных топлив от давления и начальной температуры используют соединения переходных металлов, таких как свинец и медь [1], которые называют катализаторами горения. Однако их действие было ограничено топливами средней калорийности (2800 - 4200 кДж/кг). Достигнуть увеличения их эффективности при горении высококалорийных баллиститных топлив удалось при введении в состав сажи, которая способствует образованию углеродного каркаса на поверхности горения [2]. Роль сажи более эффективно могут выполнять углеродные нанотрубки [3], которые обладают развитой удельной поверхностью и значительно большей теплопроводностью, чем сажа. Это способствует образованию более плотного углеродного каркаса на поверхности горения и увеличению количества тепла, поступающего в к-фазу. Также в роли углеродных материалов можно рассматривать их модифицированную форму, с уже нанесенными на них оксидами переходных металлов [4].

Цель данной работы – оценить возможность использования в качестве катализаторов горения соединений марганца, которые можно рассматривать в качестве малотоксичных, так как их показатели предельно допустимых концентраций в воздухе рабочей зоны в 10 раз ниже, чем для свинца и класс опасности ниже, чем для соединений свинца и никеля [5]. Представляет интерес изучить их влияние на параметры горения топлив, как в индивидуальном виде, так и в сочетании с различными углеродными материалами.

### Экспериментальная часть

Исследования проводили на низкокалорийном топливе типа «К» и среднекалорийном топливе типа «Н», составы приведены в таблице 1. Салицилат и цитрат марганца были синтезированы на кафедре ХТВМС. Использовались сажа марки УМ-76 и углеродные нанотрубки «Таунит-МД» производства ООО «Нанотехцентр». УНТ применяли как в чистом виде, так и модифицированные  $MnO_2$  (УНТ/Mn).

Для изучения скорости горения использовали образцы топлива в форме цилиндров диаметром 7 мм и высотой ~ 15 мм, бронированные по боковой поверхности. Образцы сжигали в приборе

постоянного давления в атмосфере азота. В процессе горения производилась регистрация изменения давления от времени. Точность определения скорости горения  $\pm 2\%$ . Эффективность действия добавок оценивали величиной  $Z = U_{доб}/U_0$ , где  $U_{доб}$  и  $U_0$  –

скорость горения топлива с добавками и без них, соответственно.

В первой серии опытов рассматривается влияние 3% салицилата марганца (СалМар) в сочетании с 1,5% углеродных наноматериалов на скорость горения топлива К (рис.1, табл. 2).

Таблица 1 - Компонентный состав исследуемых ТРТ

| ТРТ | Содержание компонента, % |     |     |     |     |      |    | $Q_{ж,к}$ , Дж/кг |
|-----|--------------------------|-----|-----|-----|-----|------|----|-------------------|
|     | НЦ                       | НГЦ | ДНТ | ДФФ | ДФА | Ц.№2 | ИМ |                   |
| К   | 57                       | 18  | 16  | 6   | -   | 2    | 1  | 2520              |
| Н   | 57                       | 28  | 12  | -   | -   | 2    | 1  | 3765              |

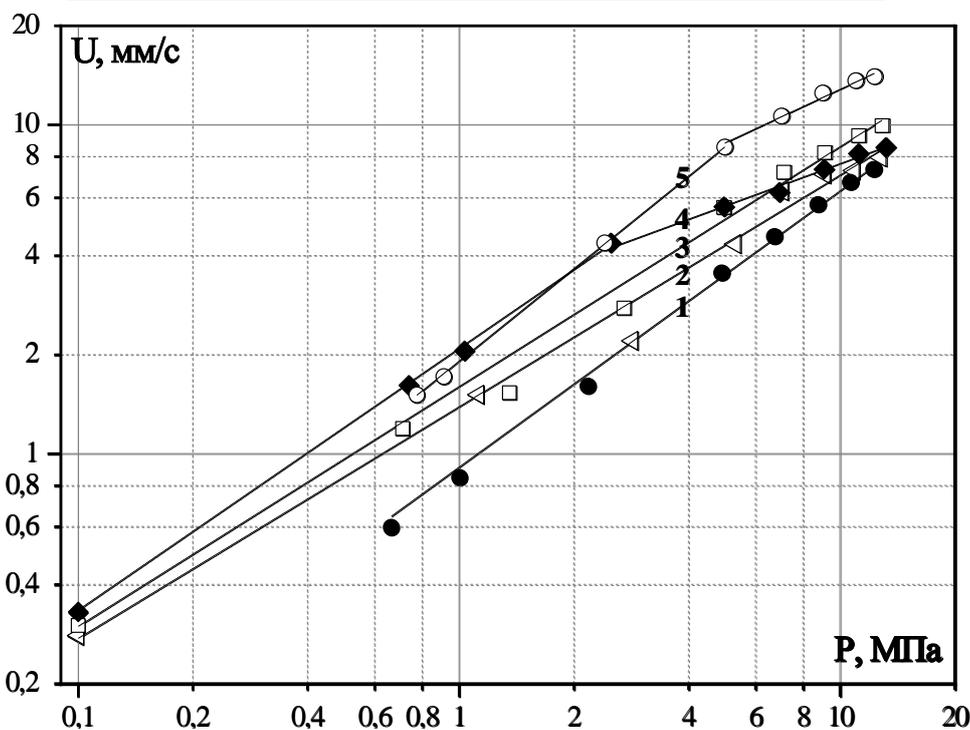


Рис. 1. Влияние 1,5% углеродных наноматериалов и 3% салицилата марганца на скорость горения топлива К: 1 – без добавок; 2 – СалМар; 3 – СалМар+С; 4 – СалМар+УНТ; 5 – СалМар+УНТ/Мп.

Таблица 2. Влияние салицилата марганца на скорость горения топлива К

| Добавка               | Закон скорости горения $U=Br^v$<br>( $\Delta p = 0,5-12$ МПа) |              | $U_2$ , мм/с | $Z_2$ | $U_{10}$ , мм/с | $Z_{10}$ |
|-----------------------|---|--------------|--------------|-------|-----------------|----------|
|                       | $B$   | $v$          |              |       |                 |          |
| Без добавок           | 0,91  | 0,84         | 1,6          | -     | 6,3             | -        |
| 3% СалМар             | 1,38  | 0,70         | 2,2          | 1,4   | 6,9             | 1,1      |
| 3% СалМар+1,5% С      | 1,60  | 0,73         | 2,7          | 1,6   | 8,6             | 1,4      |
| 3% СалМар+1,5% УНТ    | 2,10  | 0,80 (0,1-3) | 3,7          | 2,2   | 7,7             | 1,2      |
|                       | 2,86  | 0,43 (3-12)  |              |       |                 |          |
| 3% СалМар+1,5% УНТ/Мп | 1,91  | 0,93 (0,5-5) | 3,6          | 2,2   | 12,8            | 2,0      |
|                       | 3,69  | 0,54 (5-12)  |              |       |                 |          |

В индивидуальном виде салицилат марганца не оказывает существенного влияния на параметры горения низкокалорийного топлива. При добавлении углеродных материалов эффективность его действия возрастает. Сажа увеличивает скорость горения в 1,6 и 1,4 раза при 2 и 10 МПа соответственно. При добавлении УНТ на зависимости скорости горения от давления наблюдается два участка: на первой участке до давления 3-5 МПа показатель  $v$  высокий (0,8-0,93), после чего происходит резкое снижение  $v$  от 0,8 до 0,43 (УНТ) и от 0,93 до 0,54 (модифицированные

УНТ), скорость горения при 2 МПа увеличивается в 2,2 раза, а при 10 МПа в 2 раза при вводе модифицированных УНТ. Данные результаты уступают влиянию салицилата никеля и УНТ ( $Z_2 = 6,0$ ;  $Z_{10} = 3,0$ ), но выше, чем влияние салицилата меди ( $Z_2 = 2,0$ ;  $Z_{10} = 1,3$ ) [6]. Эффективность действия катализаторов уменьшается с ростом давления (рис. 2).

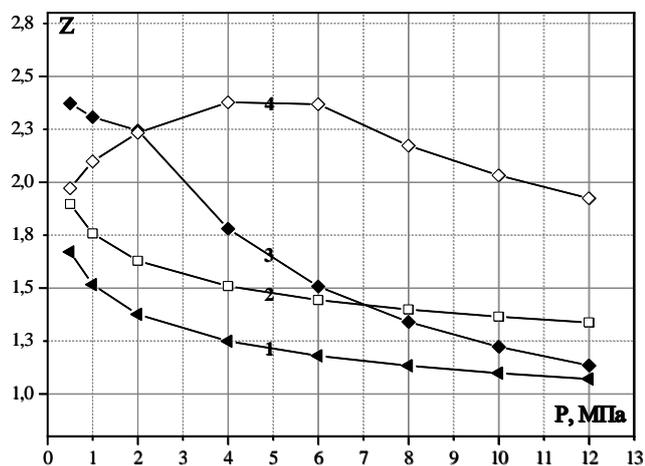


Рис. 2. Влияние 1,5% углеродных наноматериалов на эффективность действия 3% салицилата марганца на топливо К: 1 – СалМар; 2 – СалМар+С; 3 – СалМар+УНТ; 4 – СалМар+УНТ/Мн.

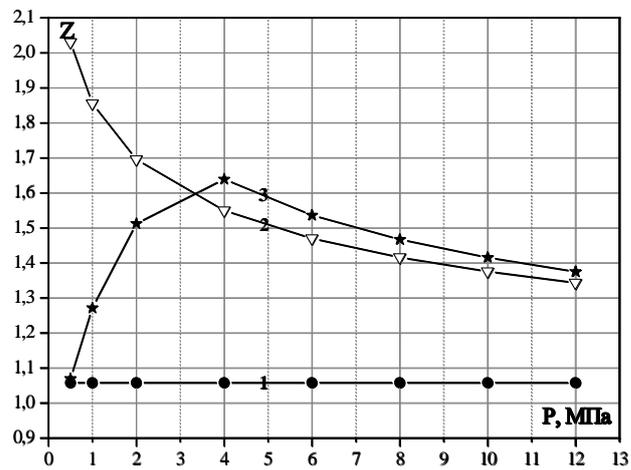


Рис. 3. Влияние 1,5% углеродных наноматериалов на эффективность действия 3% салицилата марганца на топливо Н: 1 – СалМар; 2 – СалМар+УНТ; 3 – СалМар+С.

Во второй серии опытов изучено влияние СалМар в индивидуальном виде в количестве 3% и в сочетании с 1,5% углеродных материалов на скорость горения среднекалорийного топлива Н (рис. 3, табл. 3). Салицилат марганца в индивидуальном виде также не оказывает существенного влияния на параметры горения топлива Н. В сочетании с сажей СалМар позволяет снизить показатель  $\nu$  от 0,97 до 0,56 при давлении выше 3 МПа и увеличить скорость в 1,5 и 1,4 раза при 2 и 10 МПа, соответственно.

Добавление УНТ к салицилату марганца приводит к снижению  $\nu$  от 0,72 до 0,59 и росту скорости в 1,7 раз при 2 МПа.

В третьей серии опытов изучено влияние 3% цитрата марганца (ЦМ) в индивидуальном виде и в сочетании с 1,5% углеродных материалов на параметры горения топлив К и Н (табл.4).

Таблица 3. Влияние салицилата марганца на скорость горения топлива Н

| Добавка            | Закон скорости горения $U=Bv^\nu$<br>( $\Delta p = 0,1-12$ МПа) |              | $U_2$ , мм/с | $Z_2$ | $U_{10}$ , мм/с | $Z_{10}$ |
|--------------------|---|--------------|--------------|-------|-----------------|----------|
|                    | $B$   | $\nu$        |              |       |                 |          |
| Без добавок        | 1,73  | 0,72         | 2,8          | -     | 9,1             | -        |
| 3% СалМар          | 1,83  | 0,72         | 3,0          | 1,1   | 9,6             | 1,1      |
| 3% СалМар+1,5% С   | 2,20  | 0,97 (0,1-3) | 4,3          | 1,5   | 12,9            | 1,4      |
|                    | 3,54  | 0,56 (3-12)  |              |       |                 |          |
| 3% СалМар+1,5% УНТ | 3,21  | 0,59         | 4,8          | 1,7   | 12,5            | 1,4      |

Таблица 4. Влияние цитрата марганца на скорость горения топлив К и Н

| Добавка     | Порох Н |       |          | Порох К                     |       |          |
|-------------|---------|-------|----------|-----------------------------|-------|----------|
|             | $\nu$   | $Z_2$ | $Z_{10}$ | $\nu$                       | $Z_2$ | $Z_{10}$ |
| Без добавок | 0,72    | -     | -        | 0,84                        | -     | -        |
| ЦМ          | 0,56    | 1,3   | 1,0      | 1,04 (0,5-4)<br>0,32 (4-12) | 1,4   | 1,1      |
| ЦМ + С      | 0,52    | 1,8   | 1,3      | 1,28 (0,5-3)<br>0,56 (3-12) | 1,9   | 1,4      |
| ЦМ + УНТ    | 0,66    | 1,5   | 1,4      | 0,54                        | 2,0   | 1,3      |
| ЦМ + УНТ/Мн | 0,62    | 1,9   | 1,7      | 0,63                        | 2,5   | 1,8      |

В индивидуальном виде ЦМ не оказывает влияния на параметры горения топлива Н, а при добавлении в топливо К наблюдается резкое снижение зависимости скорости от давления от 1,04 до 0,32. Добавление сажи и немодифицированных УНТ оказывают схожее действие на скорость горения – увеличивая скорость на 30 – 40% при 10 МПа. Лучший эффект оказывают модифицированные УНТ, увеличивая скорость в 1,9 и 2,5 раза при 2 МПа для среднекалорийного и низкокалорийного топлив соответственно.

### Заключение

Установлено, что марганцевые соли органических кислот (цитраты и салицилаты) в индивидуальном виде оказывают слабое действие на скорость горения низко- и среднекалорийных топлив. Добавление углеродных материалов позволяет существенно повысить их эффективность. Замена сажи на УНТ даёт значительный результат только для низкокалорийного топлива. Модифицирование поверхности УНТ оксидом марганца оказывает

положительное влияние и приводит к увеличению эффективности действия органических солей марганца. Эффективность солей марганца при действии на низкокалорийное топливо выше, чем у штатного катализатора - салицилата меди, но уступает по эффективности салицилату никеля. Таким образом, указанные соединения в комбинации с углеродными материалами могут рассматриваться как малотоксичная альтернатива штатным катализаторам горения.

#### Список литературы

1. Андросов А.С., Денисюк А.П., Токарев Н.П. 1978. О механизме влияния комбинированных свинцово-медных катализаторов на горение порохов // Физика горения и взрыва. 14(2). – С. 63-66.
2. Денисюк А.П., Марголин А.Д., Токарев Н.П., Хубаев В.Г., Демидова Л.А. 1976. Роль сажи при горении баллистических порохов со свинецсодержащими катализаторами. // Физика горения и взрыва. 1977. 4. – С. 576-584.
3. Денисюк А.П., Милёхин Ю.М., Демидова Л.А., Сизов В.А. 2018. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха // Доклады Академии Наук. 483(6): 632-634.
4. Shourya Jain, Li Qiao (2018) MnO<sub>2</sub>-coated graphene foam micro-structures for the flame speed enhancement of a solid-propellant, Proceedings of the Combustion Institute, 1-8.
5. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – Взамен ГОСТ 12.1.005-76; введ. 1989-01-01. Переиздан 2002. – М.: Система стандартов безопасности труда: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 71 с.
6. Киричко В.А., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. №8. – С.29-31.

УДК 662.352:662.311.11

Омран Ф.Ш., Доценко В.Д., Сизов В.А.

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ КАК ВОЗМОЖНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Омран Фади Шауки - студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; omran\_fadi\_shauki@muctr.ru.

Доценко Варвара Дмитриевна – старший лаборант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Сизов Владимир Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

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

*Исследованы закономерности горения трёх мономеров органических ди- и триазидов нитразосоединений, их термодинамическая совместимость с нитроцеллюлозой, фазовые переходы систем. Только один из мономеров горит при давлении ниже 9 МПа. В области более высоких давлений мономеры имеют большую скорость горения, чем нитроцеллюлоза. Исследованные вещества показали полную совместимость с нитроцеллюлозой. Температуры стеклования систем с нитроцеллюлозой лежат в диапазоне от -20 до -70°C в зависимости от содержания мономера. Все это может позволить использовать изученные азиды в качестве пластификаторов для баллистических твёрдых ракетных топлив.*

*Ключевые слова: энергонасыщенные материалы, нитроцеллюлоза, скорость горения, органические азиды, термодинамическая совместимость.*

## STUDY OF THE PROPERTIES OF ENERGY MONOMERS AS POSSIBLE PLASTICIZERS OF NITROCELLULOSE

Omran F.S.<sup>1</sup>, Dotsenko V.D.<sup>1</sup>, Sizov V.A.<sup>1</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The combustion regularities of three monomers of organic di- and triazides of nitroso compounds, their thermodynamic compatibility with nitrocellulose, and the phase transitions have been studied. Only one of the monomers burns at pressures below 9 MPa. In the area of higher pressures, the monomers have a higher burning rate than nitrocellulose. The studied substances showed full compatibility with nitrocellulose. The glass transition temperatures of the systems with nitrocellulose lie in the range from -20 to -70°C, depending on the monomer content. All of this may allow the studied azides to be used as plasticizers for double-base propellants.*

*Keywords: energetic materials, nitrocellulose, burning rate, organic azides, thermodynamic compatibility.*

**Введение**

В настоящее время наиболее широко применяющимся пластификатором в производстве баллистических и твёрдых ракетных топлив является нитроглицерин (НГЦ). Высокая энергетика делает его незаменимым компонентом для высококалорийных составов. Однако, у НГЦ есть ряд недостатков: высокая механическая чувствительность, ограниченная совместимость с нитроцеллюлозой, высокая температура стеклования, опасность производства. Альтернативными пластификаторами могут стать вещества, содержащие азидные группы. Они обладают повышенной пластифицирующей способностью, а также высоким значением энтальпии образования, что позволяет расширить их применение для ракетных топлив.

Одним из представителей энергетических связующих, который можно использовать в качестве пластификатора, является глицидилазидный полимер (ГАП/ГАР). Горение желатинизированных образцов олигомера протекает в газовой фазе, где происходит разложение существенной части азидов [1]. Закономерности скорости горения и разложения ГАП и топлив на его основе были изучены и

описаны в [2]. Скорость горения топлив с ГАП оказалась значительно выше из-за существенного выделения тепла на поверхности горения. Тепловой поток, поступающий из газовой фазы в конденсированную фазу, очень мал по сравнению с теплом, выделяемым на поверхности горения. Было выявлено, что процесс термического разложения ГАП состоит из двух стадий: первая стадия соответствует экзотермической реакции расщепления связи N-N<sub>2</sub>, а вторая стадия соответствует разложению оставшихся фрагментов. Модель горения ГАП разделяется на этап высвобождения N<sub>2</sub> и этап окисления [3]. Первый этап протекает в поверхностном слое расплава и определяет скорость горения при низких давлениях, а второй этап – окисление – медленно протекает в газовой фазе.

Связующие на основе циклических эфиров (производные оксирана, оксетана) и с подвесной азидо-группой для баллистических ракетных топлив (ГАП, бис-азидометилноксетан (БАМО), азидометилметилноксетан (АММО)) подробно исследовались в [4]. Вещества оказались перспективными вариантами энергетических связующих в будущих композитных ракетных топливах с минимальной дымностью,

пониженными уровнем загрязнения и чувствительностью. Из негативных аспектов – содержание в продуктах разложения отвержденного ГАП токсичного HCN. БАМО и АММО показали высокие термомеханические, термохимические и деформационно-прочностные характеристики, а также высокий уровень термической стабильности и узкий интервал термического распада [5, 6].

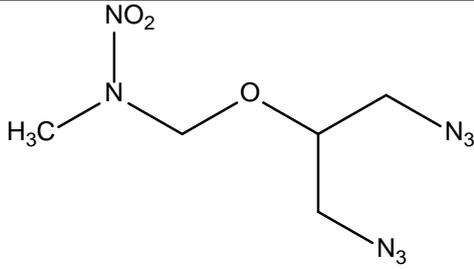
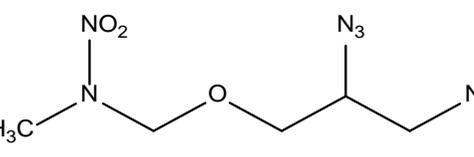
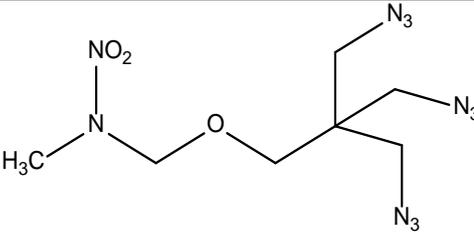
В данной работе были изучены закономерности горения мономеров, которые могут быть использованы для изготовления перспективного энергонасыщенного полимера. Также эти вещества рассматриваются в качестве пластификатора нитроцеллюлозы, для чего была изучена их термодинамическая совместимость и фазовые переходы энергетически активных систем.

### Экспериментальная часть

Исследуемые вещества представляют жидкости желтоватого цвета. Для определения скорости

горения необходимо было добиться протекания послойного горения, в связи с этим образцы были загущены с помощью коллоксилина в количестве 4% от имеющейся массы. Загущение проходило в плексигласовой трубке диаметром 7 мм и высотой 15 мм при  $T \sim 50-60^\circ\text{C}$  в течение 1-2 часов при периодическом перемешивании деревянной палочкой до полного растворения коллоксилина. Структура и характеристики веществ представлены в таблице 1. Расчет температуры горения и состава продуктов горения производился в программе “Real” [7], для новых веществ была проведена оценка энтальпии образования по методу групповых вкладов Франклина. Мономеры имеют высокую положительную энтальпию образования, их расчетная температура горения близка к температуре горения коллоксилина (НЦ 12% N) и на более чем 1000 К ниже, чем у нитроглицерина. В продуктах горения азидов, в отличие от нитроэфиров, присутствует углерод в количестве 9-13 моль/кг.

Таблица 1. Характеристики изученных мономеров

| Мономер/шифр,<br>(М, г/моль) | Структурная формула   | Брутто-формула                    | $\Delta H_f$ ,<br>кДж/кг | $T_f$<br>(4МПа),<br>К | Продукты<br>горения,<br>моль/кг  |
|------------------------------|---|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------|--|
| Z3<br>(230)                  |   | $C_5H_{10}N_8O_3$                 | 1910                     | 2061                  | CO – 4,1<br>CO <sub>2</sub> – 2,6<br>CH <sub>4</sub> – 1,7<br>H <sub>2</sub> – 14,5<br>N <sub>2</sub> – 17,4<br>C(к) – 13,4                                  |
| Z8<br>(230)                  |  | $C_5H_{10}N_8O_3$                 | 1917                     | 2061                  | CO – 11,0<br>CO <sub>2</sub> – 0,4<br>CH <sub>4</sub> – 1,7<br>H <sub>2</sub> – 17,1<br>N <sub>2</sub> – 17,4<br>C(к) – 8,9                                  |
| Z12<br>(299)                 |  | $C_7H_{13}N_{11}O_3$              | 2470                     | 2129                  | CO – 7,1<br>CO <sub>2</sub> – 0,6<br>CH <sub>4</sub> – 2,5<br>H <sub>2</sub> – 14,9<br>N <sub>2</sub> – 18,3<br>C(к) – 13,2                                  |
|                              | НЦ (12% N)  | $C_{22,7}H_{29,3}N_{8,6}O_{36,1}$ | -2799                    | 2301                  | CO – 18,1<br>CO <sub>2</sub> – 4,7<br>CH <sub>4</sub> – ---<br>H <sub>2</sub> – 6,0<br>N <sub>2</sub> – 4,3<br>C(к) – ---                                    |
|                              | НГЦ   | $C_3H_5N_3O_9$                    | -1640                    | 3233                  | CO – 3,9<br>CO <sub>2</sub> – 9,2<br>CH <sub>4</sub> – ---<br>H <sub>2</sub> – 0,5<br>N <sub>2</sub> – 6,3<br>NO – 0,6<br>O <sub>2</sub> – 2,5<br>C(к) – --- |

Для определения скорости горения бронированные образцы сжигались в приборе постоянного давления в атмосфере азота с регистрацией времени их горения с помощью датчика давления. На рис. 1 и в табл. 2 представлены данные по определению скорости горения мономеров Z3, Z8, Z12 и параметры их горения. Данные по горению Z8 были ранее изучены в [9]. Горение образцов Z3 и Z12 начинается при давлении выше 9 МПа. У мономера Z3 в изученном интервале 10-16 МПа  $\nu = 2,45$ ; что указывает на неустойчивый характер горения. Образцы Z8 и Z3 являются изомерами относительно положения энергонасыщенных азидных групп, что оказывает влияние на скорость и характер горения. Мономер Z12 в изученном интервале давления горит быстрее образца Z3. Горение протекает в неустойчивом пульсирующем режиме, что может быть связано с присутствием трех азидных групп в структуре Z12, что, с одной стороны, даёт большую

энергетику, а с другой требует большее количество энергии на их разложение.

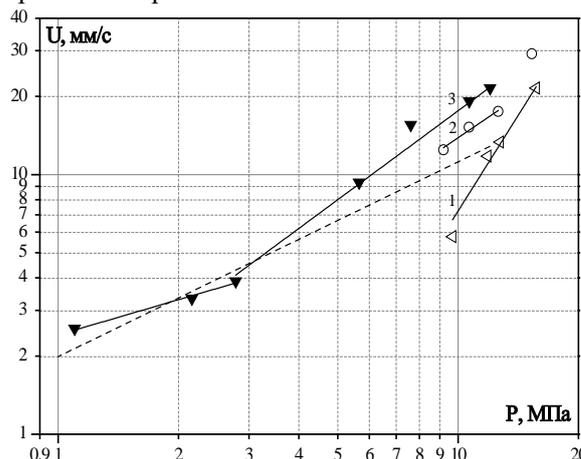


Рис.1 Зависимость скорости горения мономеров от давления: 1 – Z3, 2 – Z12, 3 – Z8.

Пунктирная линия – НЦ [8].

Таблица 2. Параметры горения изученных мономеров

| Мономер<br>(загущены 4% НЦ) | Закон скорости горения $U=Vp^\nu$ |       |                  | $U_2$ , мм/с | $U_{10}$ , мм/с |
|-----------------------------|-----------------------------------|-------|------------------|--------------|-----------------|
|                             | $V$                               | $\nu$ | $\Delta p$ , МПа |              |                 |
| НЦ (12% N)                  | 1,99                              | 0,75  | 1-12             | 3,3          | 11,2            |
| Z3                          | 0,03                              | 2,45  | 10-16            | -            | 8,45            |
| Z8                          | 2,41                              | 0,45  | 1-3              | 3,3          | 17,7            |
|                             | 1,31                              | 1,13  | 3-12             |              |                 |
| Z12                         | 1,24                              | 1,05  | 9-15             | -            | 14,0            |

Мономер Z8 горит в гораздо более широком интервале давлений, а зависимость  $u(p)$  имеет два участка: участок с низкой зависимостью  $\nu = 0,45$  при давлениях 1-3 МПа, и участок с высокой зависимостью  $\nu = 1,13$  при давлении 3-12 МПа. Это может быть связано с изменением ведущей стадии горения – при давлении до 3 МПа ведущей стадией является к-фаза, а выше 3 МПа – газовая зона. Скорость горения Z8 в диапазоне 1-3 МПа находится наравне с нитроцеллюлозой, а на участке 3-12 превышает её, с ростом давления разница увеличивается, к 12 МПа превышая скорость горения НЦ в 1,7 раз.

Были исследованы термодинамическая совместимость мономеров Z3, Z8 и Z12 с нитроцеллюлозой и фазовые переходы энергетически активных систем. Исследования проводились на жидких мономерах в виде пленок в соотношении с нитроцеллюлозой (коллоксилин Н, 12%N) с содержанием мономера от 30 до 80%. Для приготовления образцов во фторопластовые тигли отweighивалось необходимое количество компонентов и растворялось в ацетоне, массой 90% от общей массы пленки 1 грамм. Образцы высушивались до постоянной массы. Термодинамическая совместимость исследовалась с помощью интерференционного микрометода, основанного на явлении многолучевой интерференции от двух полупрозрачных стеклянных пластин, образующих клин, заполненный исследуемой средой [10].

На рис. 2 представлены интерферограммы зоны взаимодиффузии систем. На полученных снимках интерференционные линии в зоне взаимодиффузии имеют монотонный, непрерывный вид, что указывает на неограниченную совместимость исследуемых мономеров с нитроцеллюлозой. Были проверены системы с мономерами Z3, Z8 и Z12. Во всех проведенных опытах интерферограммы веществ имеют схожий характер, это позволяет сделать вывод о том, что системы, содержащие большее количество исследуемых мономеров, также являются полностью термодинамически устойчивыми.

Фазовые переходы исследовались методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью модуля DSC 822<sup>o</sup>MettlerToledo. Полученные данные по температурам стеклования  $T_c$  и удельным теплоемкостям  $\Delta C_p$  систем с нитроцеллюлозой представлены в табл.3.

Мономеры Z8 и Z3, которые являются изомерами, имеют близкие значения температур стеклования на всем промежутке концентраций. Наибольшие значения температур стеклования на всем исследованном промежутке концентраций наблюдается у Z12. Это может быть связано с более разветвленной структурой углеродного скелета. Относительно системы НЦ/НЦ (50/50) исследуемые пленки мономеров совместно с коллоксилином в таком же соотношении имеют схожие температуры стеклования.

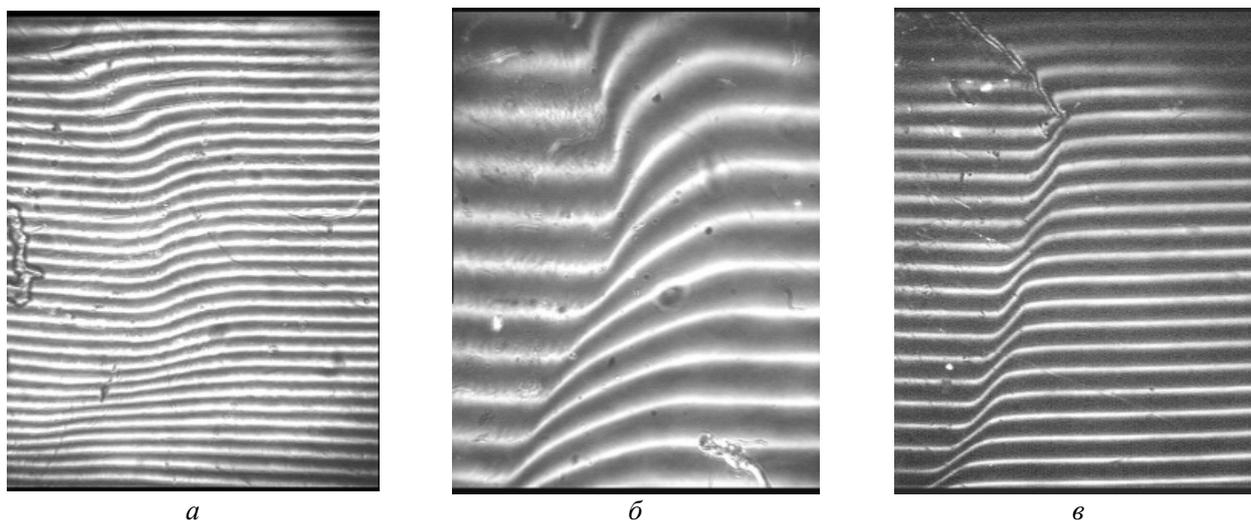


Рис.2 Интерферограммы зоны взаимодиффузии при 25°C: а - система Z3/НЦ (50/50), время диффузии 50 мин; б - системы Z8/НЦ (50/50), время диффузии 130 минут; системы Z12/НЦ (50/50), время диффузии 50 минут.

Таблица 3. Параметры релаксационных переходов

| Содержание мономера, % | Стеклование         |       |       |                          |      |      |
|------------------------|---------------------|-------|-------|--------------------------|------|------|
|                        | T <sub>c</sub> , °C |       |       | ΔC <sub>p</sub> , Дж/г/К |      |      |
|                        | Z12                 | Z8    | Z3    | Z12                      | Z8   | Z3   |
| 30                     | -19,3               | -     | -28,8 | 0,17                     | -    | 0,19 |
| 40                     | -26,5               | -36,3 | -37,7 | 0,14                     | 0,34 | 0,35 |
| 50                     | -36,5               | -43,3 | -47,9 | 0,31                     | 0,36 | 0,56 |
| 60                     | -45,5               | -52,2 | -53,9 | 0,50                     | 0,61 | 0,48 |
| 80                     | -61,5               | -70,5 | -71,6 | 0,72                     | 0,78 | 0,77 |
| НЦ(12% N)/НГЦ (50/50)  | -38                 |       |       | 0,38                     |      |      |

### Заключение

Среди исследованных мономеров только Z8 устойчиво горит при низком давлении. Мономеры Z3 и Z12 не горят при давлениях ниже 9 МПа, а выше этого давления их горение протекает неустойчиво. Системы энергонасыщенных мономеров совместно с нитроцеллюлозой имеют полную термодинамическую совместимость и являются устойчивыми на всем интервале концентраций. Полученные температуры стеклования уменьшаются с увеличением концентрации мономеров в системах. Низкие значения температур стеклования позволяют рассматривать данные вещества в качестве возможных пластификаторов нитроцеллюлозы, устойчивых к низким температурам.

Работа выполнена по гранту Министерства науки и высшего образования №075-15-2020-803

### Список литературы

- Egorshv V. Y., Sinditskii V. P., Berezin M. V. Study on combustion of liquid and gelatinized glycidyl azide oligomers // Proceedings of the 7th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM). Vol. 1. University of Pardubice Czech Republic, 2004. — P. 100–115.
- Kubota N., Sonobe T. Combustion Mechanism of Azide Polymer // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1988. Vol. 13, № 1. — P. 172-177.
- Hori K., Kimura M. Combustion Mechanism of Glycidyl Azide Polymer // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1996. Vol. 21, №1. — P. 160-165.
- Gaur B., Lochab B., Choudhary V., Varma I.K. Azido Polymers—Energetic Binders for Solid Rocket Propellants // Journal of Macromolecular Science. 2003. Vol. C43, №4. — P. 505-545.
- Miyazaki T., Kubota N. Energetics of BAMO // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1992. Vol. 17, № 1. — P. 5–9.
- Bazaki H., Kubota N. Energetics of AMMO // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1991. Vol. 16, № 2. — P. 68–72.
- Belov G.V. Thermodynamic Analysis of Combustion Products at High Temperature and Pressure // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1998. Vol. 23, № 2. — P. 86-89.
- А.П. Денисюк, В.А. Сизов, В.Н. Алфимов, Л.В. Родионова, Ю.А Мисюрин. Влияние катализаторов на разложение и горение нитроцеллюлозы и модельного пороха на ее основе // Успехи в химии и химической технологии, Т.28, 2014, №2, с. 94-98.
- Доценко В.Д., Сизов В.А., Денисюк А.П. Закономерности горения энергонасыщенных мономеров // Успехи в химической технологии. 2021. Vol. 35, № 10. — P. 28-30.
- Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения, 1979, 306 с.

УДК 662.352:662.311.11

Зар Ни Аунг, Евграфов Г.А., Денисюк А.П.

## ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГОРЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Зар Ни Аунг – соискатель 1-го года обучения кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; Yesispaing4886@gmail.com

Евграфов Георгий Александрович – студент пятого курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Денисюк Анатолий Петрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, 20.

*Изучено влияние различных катализаторов на термическое разложение ароматических нитросоединений: тринитротолуола и тринитрорезорцина. Показано, что катализаторы при небольшом содержании в составе в сочетании с углеродными нанотрубками не влияют на их температуру вспышки и на скорость термического разложения. Это подтверждает предположение о том, что катализ ароматических нитросоединений происходит на углеродистом каркасе, также как и для баллистических порохов, а не в к-фазе.*

*Ключевые слова: ароматические нитросоединения, тринитротолуол, тринитрорезорцин, термическое разложение, катализ горения, углеродные нанотрубки..*

## INFLUENCE OF CATALYSTS ON THERMAL DECOMPOSITION OF AROMATIC NITRO COMPOUNDS

Zar Ni Aung<sup>1</sup>, Evgrafov G.A.<sup>1</sup>, Denisjuk A.P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The effect of various catalysts on the thermal decomposition of aromatic nitro compounds: trinitrotoluene and trinitroresorcinol has been studied. It is shown that catalysts with a small content in the composition in combination with carbon nanotubes do not affect their temperature flash point and rate of thermal decomposition. This confirms the assumption that the catalysis of aromatic nitro compounds occurs on a carbonaceous frame, as well as for ballistic powders and not in the k-phase.*

*Key words: aromatic nitro compounds, trinitrotoluene, trinitroresorcinol, thermal decomposition, combustion catalysis, carbon nanotubes.*

### Введение

В [1] Баллистические пороха находят широкое применение в качестве твердых ракетных топлив во многом благодаря введению в их состав катализаторов горения, которые не только увеличивают скорость горения, но и снижают зависимость её от давления и от начальной температуры заряда. Поэтому изучению механизма катализа горения топлив уделялось большое внимание. Первоначально, увеличение скорости горения пороха катализаторами объяснялось их действием в к-фазе, поскольку считалось что ведущая стадия горения порохов без катализаторов протекает в к-фазе [1,2]. Однако, в [3] было показано, что катализ происходит лишь в случае образования на поверхности горения пороха развитого углеродного каркаса, на котором происходит накопление частиц катализатора без их агломерации и который, имеет значительно больший коэффициент теплопроводности, чем газовая зона над поверхностью горения пороха без катализаторов. В результате этого происходит увеличение теплового потока из зоны каркаса в к-фазу, приводящее к росту скорости горения. Возможности образования каркаса, его структура зависят от состава пороха и давления, при котором происходит горение. Это следует из того, что для высококалорийных образцов на основе нитроглицерина без дополнительных охлаждающих пластификаторов катализаторы в количестве 1-3% не

оказывают влияния на скорость горения [4,5], так как не образуется сажистый каркас, а катализ происходит лишь при введении катализаторов совместно с сажей. В [6] было предложено, что вышеуказанный механизм катализа можно применить к ароматическим нитросоединениям, но прямых доказательств этому не было, кроме того, что закономерности их катализа такие же как и для порохов.

Можно полагать, что подтверждением того, что катализ происходит на каркасе, а не в к-фазе, могут служить результаты исследования влияния катализаторов на вспышку и на скорость термического разложения ароматических нитросоединений.

Это и явилось целью данной работы, в которой исследовано влияние тех же катализаторов, что и в работе [6] (салицилат никеля (СН), салицилат меди (СМ), углеродные нанотрубки (УНТ)) на температуру вспышки и термическое разложение тринитротолуола (ТНТ) и тринитрорезорцина (ТНР). Влияние катализаторов на горение этих взрывчатых веществ (ВВ) показано на рис.1 и 2. Видно, что они (особенно ТНР) существенно увеличивают скорость горения ВВ, при этом с увеличением давления эффективность действия катализаторов уменьшается, что приводит к снижению значения  $v$  в законе скорости горения  $u = Vr^v$  (табл.1).

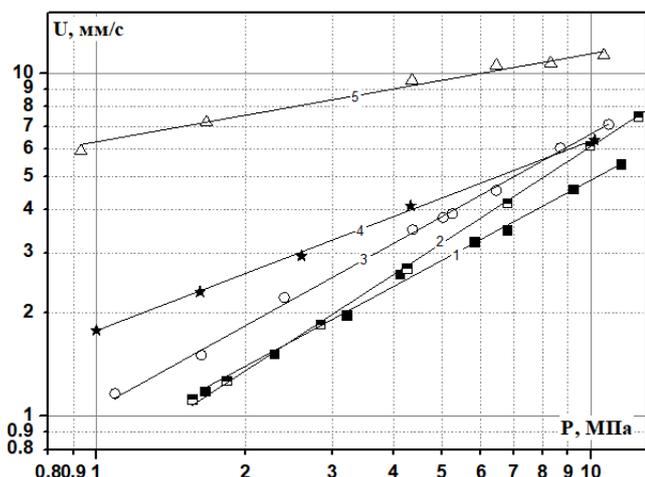


Рис.1. Влияние добавок на скорость горения ТНТ и ТНР: 1 – ТНТ; 2 – ТНР+3%СН; 3 – ТНР; 4 – ТНТ+3%СН+1%УНТ; 5 – ТНР+3%СН+1%УНТ

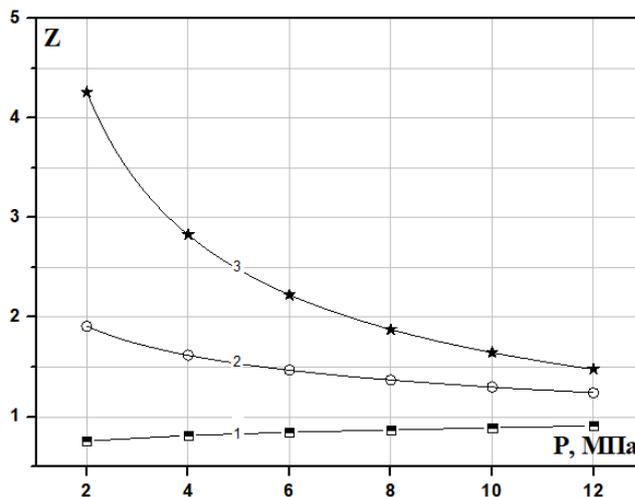


Рис.2. Зависимость эффективности действия катализаторов от давления при горении ТНТ и ТНР: 1 – ТНР+3%СН; 2 – ТНТ+3%СН+1%УНТ; 3 – ТНР+3%СН+1%УНТ

Таблица 1. Параметры горения ТНТ и ТНР с добавками

| № | Катализатор    | U=Bp <sup>v</sup> |      |          | U <sub>2</sub> , мм/с | Z = U <sub>кат</sub> /U <sub>0</sub> |
|---|----------------|-------------------|------|----------|-----------------------|--------------------------------------|
|   |                | B, мм/с·МПа       | v    | Δp, МПа  |                       |                                      |
| 1 | ТНТ            | 0,82              | 0,78 | 1,5 - 15 | 1,41                  | -                                    |
| 2 | ТНТ+3%СН+1%УНТ | 1,78              | 0,55 | 1 - 15   | 2,61                  | 1,85                                 |
| 3 | ТНР            | 0,99              | 0,84 | 1 - 15   | 1,77                  | -                                    |
| 4 | ТНР+3%СН       | 0,70              | 0,94 | 1 - 15   | 1,34                  | 0,76                                 |
| 5 | ТНР+3%СН+1%УНТ | 6,35              | 0,25 | 1 - 15   | 7,55                  | 4,26                                 |

### Экспериментальная часть

Температуру вспышки определяли следующим образом; в нагретый до 100°С термостат со сплавом Вуда помещали пробирку с таблеткой ВВ массой 50мг и с этого момента повышали температуру термостата со скоростью 20° в минуту, нагревание вели до момента вспышки и отмечали температуру бани при которой она произошла. Для каждого образца проводили 3-4 опыта.

В табл. 1 приведены литературные данные по температурам плавления [7], а также температуры кипения ТНТ и ТНР при атмосферном давлении, рассчитанные по уравнению Клапейрона-Клаузиуса по данным о давлении насыщенных паров ВВ при различных температурах [8]. Температура, при которой проводили опыты была выше температуры плавления, но ниже температуры кипения ТНТ и ТНР, таким образом эти вещества находились в жидком состоянии.

Таблица 2. Температуры плавления и кипения исследуемых ароматических нитросоединений

| ВВ  | P = 0,101325 МПа    |                      |
|-----|---------------------|----------------------|
|     | T <sub>пл</sub> , К | T <sub>кип</sub> , К |
| ТНТ | 354                 | 597                  |
| ТНР | 449                 | 564                  |

Для определения времени задержки вспышки термостат нагревали до установления необходимой температуры, после чего вставляли в его гнездо пустую пробирку и выжидали ~ 2 мин, чтобы она

приняла температуру термостата, затем в пробирку аккуратно вносили таблетку ВВ массой 50 мг и одновременно с этим включали электронный секундомер, который останавливали в момент вспышки. При каждой температуре проводили 2-3 параллельных опыта. По экспериментальным данным строили график зависимости натурального логарифма времени задержки вспышки от обратной температуры опыта, методом наименьших квадратов находили коэффициенты прямой:  $\ln(\tau) = \ln(B) + (E/R \cdot T)$  и рассчитывали энергию активации вспышки и предэкспоненциальный множитель.

Термическое разложение проводили с использованием стеклянного манометра типа Бурдона при температуре 200°С. Отношение массы образца к объёму реакционного сосуда составляло 0,1 г/см<sup>3</sup>. Добавки вводили сверх 100% и тщательно перемешивали с ВВ. Затем из индивидуальных ВВ и из их смеси с катализатором глухим прессованием при давлении 450 МПа готовили таблетки диаметром 7,5 мм и высотой 0,07 мм для вспышки, а также пашки диаметром 7,5 мм от которых откалывали навеску для термического разложения. Бурдон с ВВ эвакуировали до 10<sup>-2</sup> мм рт. ст., термостатировали 45 мин при комнатной температуре и 30 мин при ~ 90°С, после чего отпаивали Бурдон и проводили эксперимент.

Таблица 3. Влияние различных добавок на температуру вспышки ВВ

| Состав          | T <sub>всп</sub> , К | Наблюдения                                |
|-----------------|----------------------|---|
| ТНТ             | 563±0,5              | Глухой хлопок, красное пламя              |
| ТНТ+3%СН+1% УНТ | 560±1,5              | Протяжный глухой хлопок, жёлтое пламя     |
| ТНР             | 524,5±0,5            | Резкий громкий хлопок, красное пламя      |
| ТНР+3%СМ+1% УНТ | 524±1                | Громкий протяжный хлопок, жёлтое пламя    |
| ТНР+3%СН+1% УНТ | 522±1                | Громкий протяжный хлопок, оранжевое пламя |

Из табл. 3 следует, что катализаторы при их небольшой массовой доле в ВВ практически не влияют на температуру вспышки.

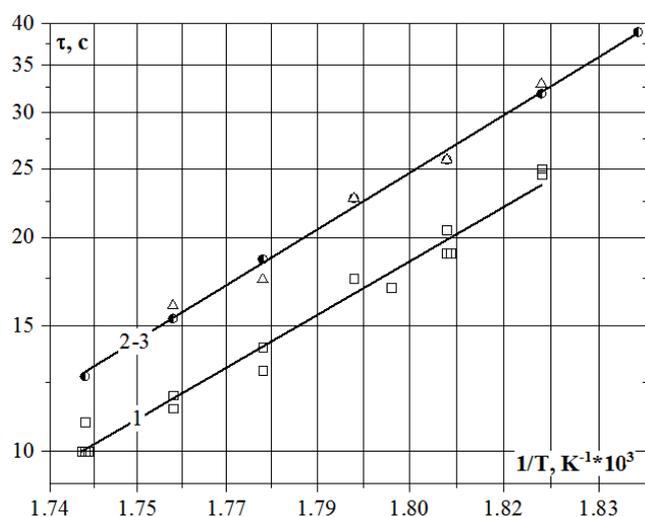


Рис.3. Влияние катализаторов на время задержки вспышки ТНР: 1 – Без добавок; 2 – 3%СМ+1% УНТ; 3 – 3%СН+1% УНТ

Таблица 4. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель для образцов ТНР

| Состав      | E, кДж/моль | B, с <sup>-1</sup>     |
|-------------|-------------|------------------------|
| Без добавок | 92          | 4,2 · 10 <sup>-8</sup> |
| 3%СМ+1% УНТ | 95          | 3,0 · 10 <sup>-8</sup> |
| 3%СН+1% УНТ | 86          | 2,2 · 10 <sup>-8</sup> |

Из рис.3 и в табл.3 и 4 видно, что 3%СН в сочетании с 1%УНТ при небольшой массовой доле в составе в пределах точности эксперимента почти не влияют на энергию активации, и предэкспоненциальный множитель. Пониженное значение E означает, что развитие вспышки ТНР определяется вторичной экзотермической реакцией взаимодействия NO<sub>2</sub> с исходной молекулой ВВ и продуктами его распада в к-фазе.. Примечательно, что катализаторы горения в сочетании с УНТ несколько замедляют развитие вспышки. Возможно, это связано с тем, что NO<sub>2</sub> образовавшийся при распаде ВВ, взаимодействует с катализатором с меньшим экзотермическим эффектом, или препятствует диффузии окислителя (NO<sub>2</sub>) к исходному ВВ продуктам его разложения.

На рис.4 и табл.5 представлены данные по скорости термического разложения ВВ с катализаторами.

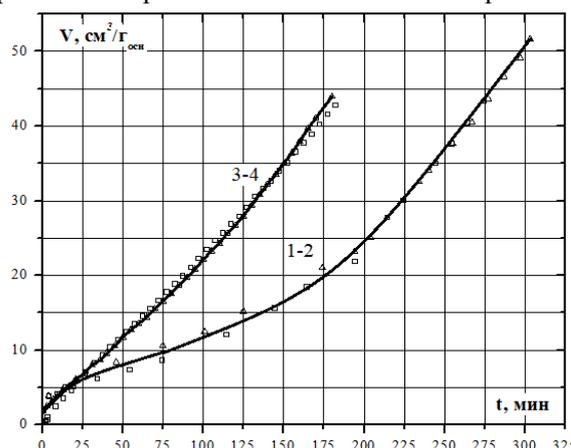


Рис.4. Зависимость газовой выделения от времени разложения при 200°C, m/v=0,1 г/см³ для составов: 1 – ТНТ; 2 – ТНТ+3%СН+1% УНТ; 3 – ТНР; 4 – ТНР+3%СН+1% УНТ.

Таблица 5. Параметры термического разложения составов при T=200°C, m/v=0,1 г/см³

| Состав          | W <sub>нач</sub> , см³/Госн*МИН | W <sub>макс</sub> , см³/Госн*МИН | Ускорение ( $\frac{W_{макс}}{W_{нач}}$ ) | Y = $\frac{W_{нач}^{кат}}{W_{нач}}$ |
|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------------------|
| ТНТ             | 0,064                           | 0,26                             | 4  | -                                   |
| ТНТ+3%СН+1% УНТ | 0,071                           | 0,31                             | 3,8                                      | 1,1                                 |
| ТНР             | 0,3                             | -                                | -  | -                                   |
| ТНР+3%СН+1% УНТ | 0,26                            | -                                | -  | 0,9                                 |

Из экспериментальных данных (рис.4 и табл.5) следует, что катализаторы при их небольшой массовой доле в составе также не влияют и на скорость термического разложения при постоянном объёме.

### Заключение

Изучено влияние катализаторов на температуру вспышки и на скорость термического разложения ароматических нитросоединений (ТНР и ТНТ). Показано, что катализаторы при небольшом содержании (3%) в сочетании с 1% УНТ не влияют на их температуру вспышки и на скорость

термического разложения и даже несколько тормозят развитие вспышки. Таким образом, нет взаимосвязи с влиянием катализаторов на горение и термическое разложение. Эти данные подтверждают предположение в [6] о том, что механизм катализа ароматических нитросоединений такой же как и для порохов т.е. происходит на каркасе, а не в к-фазе.

#### Список литературы

1. Жуков Б.П. Исследование и разработка баллиститных ракетных порохов. Дис. д-ра техн. наук (издание второе) М. 1951.
2. Зенин, А.А. Изучение распределений температуры при горении конденсированных веществ: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Зенин Анатолий Афанасьевич – М.: ИХФ АН СССР, 1962. – 164 с.
3. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Галкин В.И. Ведущая зона горения баллиститных порохов с катализаторами // ФГВ. 1995. Т. 31. №2. С. 35-37.
4. Денисюк А.П., Марголин А.Д., Токарев Н.П. и др. Роль сажи при горении баллиститных порохов со свинецсодержащими катализаторами // ФГВ. 1977. Т. 13. №4. С. 576-584.
5. Денисюк А. П., Козырева Т. М., Хубаве В. Г. О влиянии соотношения между PbO с сажей на скорость горения баллиститного пороха // ФГВ. 1975. Т. 11. №3. С. 315-318.
6. Зар Ни Аунг, Любутин В.А., Денисюк А.П. Влияние катализаторов на закономерности горения ароматических нитросоединений // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 13 (223). С. 6-8.
7. Robert B.Cundall, T. Frank Palmer, Colin E.C. Wood. Vapour Pressure Measurements on Some Organic High Explosives // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1978. 74. pp. 1339-1345.
8. Орлова, Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ: учебник для вузов. – 3-е изд., – Л.: Химия, 1981 – 312 с., ил., С. 88,165.

УДК 622.235

Султанов Е.В., Булушев Д.А., Акинин Н.И., Смирнов С.П.

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА (II) В ПРОДУКТАХ ВЗРЫВА МОДЕЛЬНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Султанов Егор Витальевич – аспирант 1-го года обучения кафедры техносферной безопасности; sultanov\_egor\_vitalevich@muctr.ru

Булушев Даниил Андреевич – аспирант 1-го года обучения кафедры техносферной безопасности;

Акинин Николай Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой техносферной безопасности;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Смирнов Сергей Петрович – заместитель технического директора по контролю и качеству;

АО «НИТРО СИБИРЬ»,

Россия, Москва, 105064, ул. Старая Басманная, дом 13/1.

*Разработана методика проведения анализа продуктов взрыва модельных зарядов промышленных взрывчатых веществ малой массы и диаметра в бомбе Бихеля. Хемилюминесцентным методом проведен количественный анализ оксидов азота (NO/NO<sub>x</sub>) в продуктах взрыва. Экспериментально определена общая газовая вредность модельных составов промышленных взрывчатых веществ с разным кислородным балансом, разным типом сенсibilизатора. Экспериментальные данные сравниваются с результатом термодинамических расчетов состава продуктов взрыва.*

*Ключевые слова: хемилюминесцентный анализ, оксиды азота, продукты взрыва, нитрат аммония, бомба Бихеля*

## QUANTITATIVE DETERMINATION OF NITROGEN OXIDES (II) CONTENT IN EXPLOSION DEBRIS OF MODEL INDUSTRIAL EXPLOSIVE CHARGES BASED ON AMMONIUM NITRATE

Sultanov E.V.<sup>1</sup>, Bulushev D.A.<sup>1</sup>, Akinin N.I.<sup>1</sup>, Smirnov S.P.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> АО «NITRO SIBIR»

*The method has developed for analyzing the explosion debris of model industrial explosive charges with small mass and diameter in the Bichel bomb. Quantitative analysis of nitrogen oxides (NO/NO<sub>x</sub>) in explosion debris was carried out by chemiluminescent method. The total gas hazard of model industrial explosives with different oxygen balance and different types of sensitizer has been experimentally determined. The experimental data are compared with the result of explosion debris thermodynamic calculations.*

*Key words: chemiluminescent analysis, nitrogen oxides, explosion debris, ammonium nitrate, Bichel bomb*

### Введение

Согласно государственному докладу «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2020 году» [1], опубликованному министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации, выбросы от стационарных источников в 2020 году составляют 16 951,5 тысяч тонн. Среди основных видов экономической деятельности добыча полезных ископаемых находится на втором месте и составляет 40 % общего объема выбросов вредных веществ. В 2019 году доля выбросов от добычи полезных ископаемых составляла только 29 %. При использовании промышленных взрывчатых веществ (ПВВ) только оксидов азота (NO<sub>x</sub>) было выброшено в атмосферу 250 тысяч тонн.

Оксиды азота являются одними из самых токсичных газов, что делает оценку их содержания в продуктах взрыва важным шагом на пути снижения газовой вредности ПВВ [2]. В основе проблемы, кроме конкретных условий проведения взрывных работ, лежат рецептурные особенности формулы ПВВ, качество используемых сырьевых компонентов,

особенности конструкции зарядов и средств инициирования. Экспериментальное определение NO<sub>x</sub> затруднительно из-за их высокой реакционной способности. В большинстве случаев детектирование производят в условиях открытого карьера или шахтной выработки переносными газоанализаторами сразу после проведения взрывных работ [3 – 5]. Но такой способ не дает точных представлений о составе продуктов взрыва, так как происходят процессы разбавления газовой смеси и окисления части продуктов, прежде всего, монооксида азота (NO) кислородом воздуха. Имеющиеся лабораторные методики для проведения такого рода экспериментов требуют специально защищенных и изолированных взрывных камер.

### Методическая часть

В данной статье представлены возможности разработанного в РХТУ им. Д.И. Менделеева лабораторного определения NO и NO<sub>x</sub> в продуктах взрыва модельных зарядов малого диаметра, прототипом которых являются некоторые ПВВ на основе аммиачной селитры, представленные

образцами энергоемкой эмульсии нитрата аммония (ЭНА). Проведенный эксперимент сочетал в себе испытания в бомбе Бихеля с возможностями проточного газоанализатора оксидов азота «Beckman Industries 951A», снабженного хемолюминесцентным детектором способным измерять как концентрацию монооксида азота (NO), так и суммарное количество моно- и диоксида азота (NO<sub>x</sub>). Параллельно другие газы анализировали с помощью газового хроматографа «Trace 1310».

В качестве модельного вещества ЭНА (характеристики приведены в Таблице 1, 2) способного к взрывчатому превращению в зарядах малого диаметра, использовали смесь «окислитель – горючее» в виде эмульсии «Вода-в-Масле» раствора аммиачной селитры в индустриальном масле с добавкой сенсibilизатора (оболочных газовых включений – микросфер с силикатной или полимерной оболочкой). Из модельного вещества ЭНА были изготовлены цилиндрические заряды в стальной оболочке диаметром 34 мм с толщиной стенки 4 мм с массой заряда ~ 100 г. Заряды размещали в испытательной камере (бомбе Бихеля), после чего ее герметизировали и продували азотом для удаления воздуха. Подрыв заряда проводили, используя инициатор массой 10 г. После взрыва измеряли давление продуктов взрыва. Подачу газов в газоанализатор (NO / NO<sub>x</sub>) и хроматограф регулировали редуктором.

Из величин давления продуктов взрыва и объема камеры манометрической бомбы вычисляли суммарный удельный объем выделившихся газов ( $V_0$ , л/кг) (1):

$$V_0 = \frac{V_k \cdot P_k \cdot 273 \cdot 1000}{P_{\text{атм}} \cdot (273 + t) \cdot G} \quad (1)$$

$V_k$  – объем бомбы Бихеля, л;

$P_k$  – давление газообразных продуктов взрыва в бомбе Бихеля, Па;

$t$  – температура тела бомбы Бихеля, °C;

$G$  – масса заряда, г.

Долю монооксида азота ( $V_{NO}$ , л/кг) рассчитывали из концентрации NO в газовой смеси, измеряемой газоанализатором (2):

$$V_{NO} = V_0 \cdot \frac{C_{NO}}{10^6} \quad (2)$$

$V_0$  – общее количество продуктов взрыва, л/кг;

$C_{NO}$  – концентрация монооксида азота, ppm.

Содержание монооксида азота, определенное экспериментально сравнивали с расчетным составом продуктов взрыва, полученного с помощью программ «Real» и «Shock & Detonation» (Таблица 3).

## Результаты

Все исследованные составы объединяет низкое для энергоемких эмульсий содержание воды, не превышающее 10 % масс. Варьирование отношения «окислитель ÷ горючее» от 90,5 ÷ 9,5 до 95 ÷ 5 позволило получить составы ЭНА с различным

кислородным балансом (КБ) от минус 8,3 до плюс 3,3. При этом в зависимости от типа оболочки сенсibilизатора (силикатной или полимерной) плотность детонационно-способных эмульсионных зарядов составила: в группе-1 – 1,14 г/см<sup>3</sup> (ЭНА-1, ЭНА-2, ЭНА-3 со стеклянными микросферами); в группе-2 – 0,92 г/см<sup>3</sup> (ЭНА-4, ЭНА-5, ЭНА-6 с полимерными микросферами). В каждой группе термодинамически рассчитанные скорости детонации (D) и суммарный объем газообразных продуктов взрыва (V) имеют максимальные значения при отрицательном и снижаются с переходом к положительному КБ. Теплоты взрыва (Q) имеют максимум при нулевом КБ. В расчете учитывали, что в отличие от химически инертных стеклянных микросфер в ЭНА группы-1, полимерные микросферы ЭНА группы-2 являются частью горючего компонента смесового ВВ. Скорость детонации ЭНА группы-1 значительно выше (5700 – 5900 м/с), чем группы-2 (4750 – 4800 м/с), что закономерно связано с более высокой плотностью составов первой группы ЭНА и не зависит от типа оболочки микросфер, выбранной в качестве сенсibilизатора. Специально выполненный расчет взрывчатых характеристик ЭНА при равной плотности составов первой и второй групп (при 0,92 г/см<sup>3</sup>) подтверждает последнее (Таблицы 1, 2).

Для оценки газовой вредности ЭНА содержание токсичных газов в продуктах взрыва рассчитывали и определяли при плотностях, приведенных в Таблице 1.

Расчет содержания CO и NO в продуктах взрыва экспериментальных образцов ЭНА в идеальных условиях проводили с использованием программ «Real» и «Shock & Detonation». Как в первой, так и во второй группах, образование CO минимальное при избытке окислителя в составе ЭНА, при отрицательном КБ содержание монооксида углерода в продуктах сравнительно растет более, чем на три порядка. Расчеты в области нулевого и отрицательного КБ показывают, что образуются минимальные количества NO (Таблица 3).

Рядом с расчетными в Таблице 3 представлены экспериментальные данные по определению токсичных газов в продуктах взрыва ЭНА с использованием бомбы Бихеля. Несмотря на то, что количество газов в эксперименте больше расчетного, в отношении детектируемых монооксидов CO и NO прослеживается та же динамика, что и в расчете: содержание CO минимально при избытке окислителя, минимум NO образуется в области отрицательного кислородного баланса. Согласованность расчетных и экспериментальных данных косвенно указывает на корректность используемого метода. Отметим, что в этом способе хемилюминесцентного газоанализа при взрыве ЭНА группы-2 (с полимерными микросферами) детектируется некоторое количество диоксида азота NO<sub>2</sub> (примерно 10 ÷ 20 % от суммы NO<sub>x</sub>).

Таблица 1. Состав и взрывчатые характеристики экспериментальных образцов эмульсии нитрата аммония (ЭНА), сенсibilизированных стеклянными (группа-1) или полимерными (группа-2) микросферами

| Образец | КБ, %  | Группа (тип МС) | Компоненты, % |            |      | Плотность г/см <sup>3</sup> | D м/с | Q кДж/кг | V л/кг |
|---------|--------|-----------------|---------------|------------|------|-----------------------------|-------|----------|--------|
|         |        |                 | Горючее       | Окислитель | Вода |                             |       |          |        |
| ЭНА-1   | - 6,27 | 1               | 7,33          | 80,76      | 9,6  | 1,14                        | 5903  | 3776     | 939    |
| ЭНА-2   | 0,00   |                 | 5,67          | 82,24      | 9,8  |                             | 5858  | 3961     | 919    |
| ЭНА-3   | + 3,00 |                 | 5,13          | 85,03      | 9,8  |                             | 5690  | 3548     | 906    |
| ЭНА-4   | - 8,37 | 2               | 7,43          | 81,83      | 9,7  | 0,92                        | 4821  | 3672     | 953    |
| ЭНА-5   | - 0,45 |                 | 5,44          | 83,82      | 9,7  |                             | 4792  | 3957     | 906    |
| ЭНА-6   | + 3,33 |                 | 4,44          | 84,82      | 9,7  |                             | 4647  | 3520     | 901    |

Таблица 2. Расчет взрывчатых характеристик для образцов ЭНА со стеклянными микросферами (группы-1) при плотности составов 0.92 г/см<sup>3</sup>

| Образец | КБ, %  | Группа (тип МС) | Плотность г/см <sup>3</sup> | D м/с | Q кДж/кг | V л/кг |
|---------|--------|-----------------|-----------------------------|-------|----------|--------|
| ЭНА-1   | - 6,27 | 1               | 0,92                        | 4871  | 3730     | 952    |
| ЭНА-2   | 0,00   |                 |                             | 4825  | 3954     | 919    |
| ЭНА-3   | + 3,00 |                 |                             | 4669  | 3547     | 906    |

Таблица 3. Расчетное и экспериментальное определение содержания CO и NO (л/кг) в продуктах взрыва образцов ЭНА

| Образец (КБ)   | Группа (тип МС) | Real |        | Shock & Detonation |       | Эксперимент |      |                 |
|----------------|-----------------|------|--------|--------------------|-------|-------------|------|-----------------|
|                |                 | CO   | NO     | CO                 | NO    | CO          | NO   | NO <sub>2</sub> |
| ЭНА-1 (- 6,27) | 1               | 35   | 0,0001 | 5,4                | 0,002 | 44          | 2,21 | 0               |
| ЭНА-2 ( 0,00)  |                 | 1,6  | 0,58   | 0,08               | 0,32  | 21          | 2,43 | 0               |
| ЭНА-3 (+ 3,00) |                 | 0,15 | 1,50   | 0,002              | 3,8   | -           | 1,71 | 0,15            |
| ЭНА-4 (- 8,37) | 2               | 35   | 0,0001 | 11                 | 0,004 | 62          | 1,09 | 0,17            |
| ЭНА-5 (- 0,45) |                 | 3,1  | 0,30   | 0,86               | 0,14  | 15          | 1,40 | 0               |
| ЭНА-6 (+ 3,33) |                 | 0,14 | 1,56   | 0,01               | 3,9   | 17          | 1,53 | 0,11            |

В работе [6] подобным методом оценивали газовую вредность простейших безводных смесевых АСДТ и обнаружили аналогичные количественные зависимости образования NO<sub>x</sub> при взрыве гранулированных ПВВ типа игданитов в зависимости от их КБ, регулируемого соотношением горючего компонента и окислителя. Было показано, что минимум содержания NO<sub>x</sub> в продуктах взрыва так же приходится на отрицательную область (КБ ~ минус 7) при доле горючего в составе ПВВ на уровне 7,5 %. В данном исследовании экспериментальные значения NO<sub>x</sub> при детонации водонаполненных ЭНА в бомбе Бихеля относительно зависимости для гранулированных ПВВ работы [6] лежат ниже (особенно для ЭНА группы-2, сенсibilизированных полимерными микросферами). Если принять, что литературные данные получены при условии детонации зарядов с диаметром зарядов много больше критического, то для ЭНА группы-2 также выполняется условие

$d \gg d_{\text{крит}}$ . и они, как высокодисперсные системы, из-за лучше развитой поверхности контакта окислителя с горючим характеризуются как более «чистые» по выбросу NO<sub>x</sub> по сравнению с «сухими» гранулированными составами. Точки ЭНА группы-1, сенсibilизированных стеклянными микросферами, на графиках Рисунка 1 лежат под кривой гранулированных ПВВ, тем не менее достаточно близки к ней. Возможно, это говорит о том, что при детонации ЭНА группы-1 со стеклянными микросферами, являющимися энергетическим балластом, условие  $d \gg d_{\text{крит}}$  уже не выполняется и состав продуктов взрыва свидетельствует о неполноте взрывчатого превращения.

Из анализа данных Таблицы 3 и Рисунка 1 можно утверждать, что в широком секторе популярных сегодня водонаполненных ВВ могут быть найдены такие их виды (с достаточно малыми значениями критического диаметра 15 ÷ 20 мм), состав продуктов взрыва которых может быть корректно

исследован в бомбе Бихеля по методике разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева. К таким ВВ могут быть отнесены приведенные выше маловодные ЭВВ с долей воды в составе менее 10 % и содержащие специализированный горючий сенсibilизатор – полимерные микросферы (ЭНА

группы-2). Оптимизация рецептуры таких ЭВВ может быть использована в разработке эмульсионных патронов (картриджей). В настоящее время подобные изделия все больше используют при проведении подземных взрывных работ.

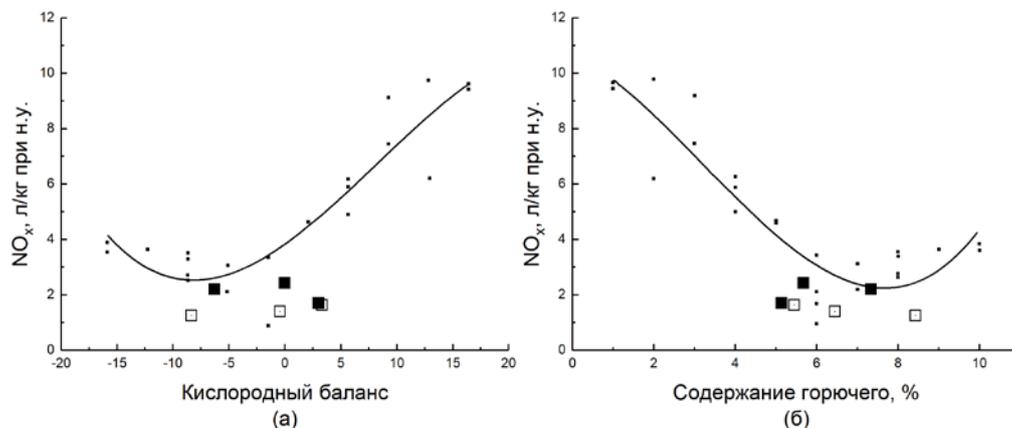


Рисунок 1. Содержание  $NO_x$  в продуктах взрыва промышленного гранулированного АСДТ и водонаполненных составов ЭНА в зависимости от: а – кислородного баланса, б – содержания горючего компонента в составе АСДТ (ЭНА): линия – АСДТ, ■ – ЭНА со стеклянной микросферой, □ – ЭНА с полимерной микросферой

Таблица 4. Сравнение для взрывчатых эмульсий и некоторых ПВВ результатов определения газовой вредности (л/кг), полученных при различных условиях испытаний

| Образец        | Газовая вредность продуктов |      |        |              | Условия испытаний |           |             |   |
|----------------|-----------------------------|------|--------|--------------|-------------------|-----------|-------------|---|
|                | CO                          | NO   | $NO_x$ | $CO+6,5NO_x$ | m, г              | d, мм     | ПД (г)*     | метод   |
| ЭНА-2 (0,0)    | 21,2                        | 2,43 | 2,43   | <b>37</b>    | 100               | 34        | ТЭН (10)    | камера Бихеля $V \sim 0,02 \text{ м}^3$           |
| ЭНА-4 (-0,5)   | 14,6                        | 1,40 | 1,40   | <b>22</b>    |                   |           |             |   |
| ЭНА-5 (+3,3)   | 16,9                        | 1,53 | 1,64   | <b>28</b>    |                   |           |             |   |
| MWE-3** (-2,7) | 21,4                        | 0,40 | 0,42   | <b>24</b>    | 300               | 40        | ТЭН (0,6)   | Польша [7] взрывн. камера $V \sim 15 \text{ м}^3$ |
| MWE-2 (+8,7)   | 21,4                        | 1,09 | 1,15   | <b>29</b>    | 750               | 32 – 40   |             |   |
| MWE-1 (+8,7)   | 21,9                        | 0,62 | 0,68   | <b>26</b>    |                   |           |             |   |
| АмбЖВ (-0,2)   | 3,4                         | –    | 2,9    | <b>22</b>    | 800               | 80        | АмбЖВ (200) | ВОСТНИИ [8] взрывн. камера $V \sim 7 \text{ м}^3$ |
| Порэмит (-3,2) | 16,6                        | –    | 1,1    | <b>24</b>    |                   |           |             |   |
| Эмуласт***     | 15,5                        | –    | 1,0    | <b>22</b>    |                   |           |             |   |
| АмбЖВ (-0,2)   | 20,7                        | –    | 14,1   | <b>112</b>   | 8600              | 100 сталь | АмбЖВ****   | КНЦ РАН [10] подземная выработка                  |
| Порэмит (-3,2) | 14,9                        | 2,8  | 3,0    | <b>35</b>    | 9800              |           |             |   |
| Сабтек***      | 10,0                        | 3,1  | 3,4    | <b>32</b>    | 10000             |           |             |   |

Обозначения:

\* ПД (г) – промежуточный детонатор (инициатор) и его вес в граммах;

\*\* MWE – matrix water emulsion (образцы водонаполненной эмульсионной матрицы, исследованные в работе [7]);

\*\*\* Эмуласт – промышленное ВВ с углем и алюминиевой пудрой в составе, Сабтек – эмульсионное ВВ подземного применения с неизвестными КБ, источники [8, 10];

\*\*\*\* АмбЖВ – в качестве инициатора предположительно использовали Аммонит-бЖВ.

В заключительной части обсуждения, полученные в методике с бомбой Бихеля результаты по газовой вредности эмульсионных ЭНА сравниваются с данными из других методов (Таблица 4). Газовая вредность рассчитывается как сумма удельного

выделение монооксида углерода и азота с учетом коэффициента вредности 6,5 для  $NO$  ( $CO + 6,5 NO$ , л/кг). Для сравнения с другими ПВВ выбраны составы ЭНА с положительным, нулевым или слабо-отрицательным КБ. В таблице

методы определения газовой вредности ПВВ расположены по условиям испытаний в порядке увеличения массы испытываемого заряда. В приведенной последовательности видно, что ЭНА группы-2, испытанные в бомбе Бихеля в зарядах малой массы (100 г) диаметром 34 мм при небольшой массе инициатора (ТЭН, 10 г) по газовой вредности аналогичны испытаниям в больших взрывных камерах с зарядами ЭВВ (350–750 г) [7, 8], и даже сравнимы с газовой вредностью зарядов массой 800 г заведомо большего диаметра (80 мм), чем критический [9]. В последнем (нижнем) блоке Таблицы 4 приведены результаты «полигонных» испытаний ПВВ в условиях реальной подземной выработки зарядов в стальной трубе массой ~10 кг и диаметром 100 мм, которые по газовой вредности оказываются более «грязными», что может быть связано с влиянием окружающего горного массива [10].

Подводя черту можно утверждать, что для обособленной группы водонаполненных ЭВВ, представленных образцами ЭНА с полимерным (горючим) сенсibilизатором, газовая вредность, определенная методом разработанным в РХТУ им. Д.И. Менделеева [11, 12], сочетающим взрыв зарядов малой массы и диаметра в бомбе Бихеля с последующим аппаратным анализом газового состава продуктов взрыва, дает аналогичный результат в сравнение с более масштабными испытаниями в больших взрывных камерах с зарядами большей массы. В приведенных условиях представленный метод воспроизводит зависимость от кислородного баланса ЭНА содержания  $\text{NO}_x$  в продуктах взрыва, обнаруживая минимум в отрицательной области КБ.

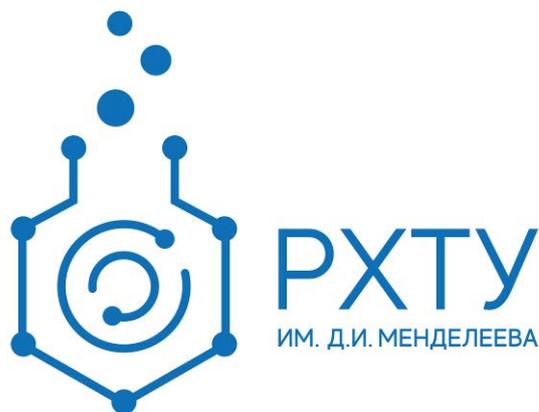
Одновременно показано, что полимерные микросферы эффективнее стеклянных повышают чувствительность эмульсии нитрата аммония к иницирующему импульсу, что обеспечивает полную детонацию зарядов ЭНА в условиях  $d \gg d_{\text{крит}}$  и связанную с этим наименьшую газовую вредность продуктов взрыва.

### Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2020 году» // Минприроды России; МГУ им. М.В. Ломоносова. – Москва. – 2021. – 864 с.;
2. Гармашов А. С. [и др.]. Оценка экотоксичности продуктов взрыва промышленных взрывчатых веществ / А. С. Гармашов, Н. И. Акинин, Д. И. Михеев. – Текст : непосредственный // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2020. – Т.9., №3 (51). – с. 143 – 146;
3. Oluwoye I [и др.]. Atmospheric emission of  $\text{NO}_x$  from mining explosives: A critical review / Oluwoye I., Dlugogorski B. Z., Gore J., Oskierski H. C., Altarawneh

- M. – Текст : непосредственный // Atmospheric Environment. – 2017. – Т. 167. – с. 81 – 96;
4. Бабкин Р. С. Снижение выбросов оксидов азота при ведении взрывных работ на месторождениях, разрабатываемых открытым способом / Текст : непосредственный / автореферат дис. кандидата технических наук: 25.00.20 / С.-Петербург. гос. гор. ун-т. – 2018. – 20 с.;
5. Attalla M. I. [и др.].  $\text{NO}_x$  emissions from blasting operations in open-cut coal mining / Attalla M. I., Day S. J., Lange T., Lilley W., Morgan S. // Atmospheric Environment. – 2008. – Т. 42. – № 34. – с. 7874 – 7883;
6. Rowland, James H., III; Mainiero, Richard. Factors Affecting ANFO Fumes Production. – Текст : непосредственный // Proc 26th Conf Explos Blasting Tech Anaheim, California, (February 13 – 16, 2000). – Cleveland, Ohio: International Society of Explosives Engineers. – 2000. – с. 163 – 174;
7. Козырев С. А. [и др.]. Экспериментальное определение газовой вредности современных промышленных ВВ / С. А. Козырев, Е. А. Власова, А. В. Соколов, С. С. Пугачев, А. Л. Михайлов // Безопасность труда в промышленности. – 2008. – № 2. – с. 40 – 42;
8. Zawadzka-Małota, I. Testing of mining explosives with regard to the content of carbon oxides and nitrogen oxides in their detonation products / Текст : непосредственный // Journal of Sustainable Mining. – 2015. – Т. 14. – № 4. – с. 173 – 178;
9. Козырев С. А., Власова Е. А. Газовая вредность взрывчатых веществ, применяемых в горнодобывающей промышленности / Текст : непосредственный // Горная промышленность. – 2021. – № 5. – с. 106 – 111;
10. Доманов В. П. [и др.]. Исследования газовой вредности взрывчатых веществ, предназначенных для формирования скважинных зарядов / В. П. Доманов, В. Ю. Варнаков, Д. Н. Батраков, К. А. Плешаков, К. Ю. Варнаков. – Текст : непосредственный // Вестник Научного центра. – 2012. – №2. – с. 51 – 56;
11. Султанов, Е. В., Смирнов, С. П. Методы оценки миграции нитрат иона в окружающую среду / Султанов Е. В., Смирнов С. П. – Текст : непосредственный // (21 – 22 апреля 2020 г. Москва) // IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. – Т., №. – с. 94 – 98;
12. Султанов, Е. В. Оценка выбросов азотсодержащих соединений и технологии применения промышленных ВВ на основе аммиачной селитры / Текст : непосредственный / выпускн. квалиф. раб. по специальности 20.04.01 / Султанов Егор Витальевич, РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2021. – 71 с.;

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Совета молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)  
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXVI**

**№ 10 (259)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9