

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 10

Москва
2024

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 XXXVIII,
У78 № 10 (289). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – 151 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2024», XXXVIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2024», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

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

- Бардыш А.В., Трошкина И.Д.
Устойчивость сорбционных характеристик по рению углеродного композита на основе активированного угля марки ВСК.....8
- Борисов М.Д., Князева А. С., Иванов П.И., Хорошилов А.В.
Особенности гидродинамики в системе CO₂ – раствор карбамата моноэтаноламина в ДМСО в колонне со спирально-призматической насадкой11
- Ермакова А.А., Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И.
Влияние кислотности водной фазы на величину синергетного эффекта при экстракции эрбия и гольмия смесями нитрат метилтриоктиламмония – аммонийная соль неодакановой кислоты16
- Ефимов С.А., Пшеницын М.Б., Антонов А.Ю., Боева О.А.
Исследование процесса разложения прекурсоров как этапа приготовления катализаторов на основе металлов I-Б группы21
- Магомедов Г.Ю., Антропова И.Г., Магомедбеков Э.П.
Исследование антиоксидантной активности экстракта *ledum palustre*/наночастицы селена.....24
- Мосеева В.С., Становова М.И., Игнашенкова А.О., Букин А.Н.
Сравнение методов травления медной насадки27
- Мяло И.С., Давыдов А.В., Чижевская С.В., Жуков А.В.
Синтез пористых урановых микросфер для трансмутации минорных актинидов.....30
- Нагорный С.В., Иванова Н.А., Синяков М.В., Иванов Б.В., Розенкевич М.Б.
Исследование рабочих параметров компримирования водорода из смесей на его основе в различных режимах функционирования электрохимического водородного насоса с протонообменной мембраной.....33
- Перова В.С., Родионова А.А., Власова И.Э., Белова К.Ю., Винокуров С.Е.
Сорбция Cs, Sr и Am на фазах, имитирующих минеральное заполнение трещин, при глубинном захоронении радиоактивных отходов36
- Попов А.С., Кузьмин А.А., Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Вораксо И.А.
Эффективность сцинтиллятора на основе пара-терфенила при анализе низких концентраций трития на приборе TRI-CARB 2810 TR39
- Прядко А.В., Тюпина Е.А.
Сорбент на основе бентонита месторождения Даш-Салахлинское для фиксации иодид-ионов в ПГЗРО.....42

Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Сорбционное извлечение тантала из сульфатно-фторидных растворов комплексной переработки рений-никелевого суперсплава	45
Фролова С.И., Кривенко Д. Г., Борисов М.Д., Иванов П.И., Хорошилов А.В. Определение растворимости диоксида серы в перфтордекалине	48
Харькова С.А., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Анализ изотопной чистоты дейтерохлороформа методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием фурье в широкой области концентраций	51
Хворостинин Е.Ю., Родионова А.А., Фими́на С.А., Винокуров С.Е. Сорбция радионуклидов на породах Нижнеканского массива в зависимости от рН модельных растворов подземных вод	55
Чагарова Т.Е., Обручиков А.В., Магомедбеков Э.П. Влияние влажности на сорбцию радиоиода промышленными сорбентами атомных станций	59
Чалышева Н.Д., Белова К.Ю., Фими́на С.А., Винокуров С.Е. Отверждение боросодержащего кубового остатка атомных электростанций в магний-калий-фосфатный компаунд.....	62
Шимко В.Г., Вораксо И.А., Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Ефимова И.О. Катализаторы на основе оксидов церия и никеля в реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды в контактных устройствах мембранного типа	65
Быстров И.Д., Булатников Д.А., Попов Д.А., Малкин А.И., Чижевская С.В. Синтез композиционного порошка «Ti-2В» механическим легированием компонентов в эмульсионной среде	68
Козлов П.П., Шмельков А.А., Тюпина Е.А. Влияние различных добавок на прочностные характеристики белого цемента как матрицы для иммобилизации имитаторов САО ростовской АЭС	71
Лозовая Е.А., Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И. Разделение гадолиния и тербия смесями нитрата метилтри-н-октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты.....	74
Магера А.В., Жуков А.В., Чижевская С.В. Синтез порошков нитрида циркония магнийтермическим методом.....	77
Пшеницын М.Б., Ефимов С.А., Боева О.А. Влияние способа получения наночастиц на каталитические свойства систем медь-серебро и золото-серебро.....	80

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

Збарский В.Л., Райкова В.М., Синдицкий В.П. К 110-летию со дня рождения Евгении Юлиановны Орловой	84
Доронкина Ю.С., Карпычев Ю.В., Кондюков И.З., Краснов А.И., Коротина Ю.С. Оптимизация способов получения и разработка технологии очистки 2-хлор-1,4-фенилендиаминна с целью его использования в качестве мономера при производстве арамидного волокна	88
Карпычева Ю.С., Карпычев Ю.В., Коробова А.С., Мараханова Д.А. Подходы к разработке технологии получения нитроэфиров на примере смеси динитратов 3-оксагексан- и 2-метил-3-оксапентандиолов-1,5	92
Мельникова Л.Я., Синдицкий В.П., Коннов А.А., Кленов М.С. Влияние строения изомерных динитропиразолов на механизм горения их азо производных	95
Аверьянов А.А., Козлов А.В., Денисюк А.П. Влияние катализаторов на скорость горения баллистических порохов с одинаковой температурой горения на основе различных пластификаторов	99
Доценко В.Д., Сизов В.А., Шелгачев Г.А. Закономерности горения модельных композиций на основе энергонасыщенных олигомеров	103
Коротовская Е.В., Мурадов Р.А., Ильичева Н.Н. Влияние 1,2,3-политриазола на термостабильность нитроцеллюлозы, пластифицированной нитроглицерином	107
Молчанова Н.О., Гулаков М.Ю., Денисюк А.П., Демидова Л.А. Влияние порошкообразных катализаторов на скорость горения модельного топлива на основе перхлората аммония	111
Сизов В.А., Сидорова П.Г., Авис А. К., Хина А.Г. Изучение эффективности действия соли никеля на скорость горения модельного двухосновного топлива	115
Батогова Д.М., Миловидов П.Д., Васин А.Я. Пожаровзрывоопасность нового лекарственного препарата авиандр	118
Миловидов П.Д., Тимофеева В.А., Васин А.Я. Термическое разложение и пожаровзрывоопасные свойства препарата Н027-4289	121
Гуреева В.Г., Чукарева А.А., Султанов Е.В., Михеев Д.И. Особенности преобразования оксидов азота в продуктах взрыва основных разновидностей промышленных взрывчатых составов	124

Бондаревская А.М., Монахов А.А., Мельников Н.О. Влияние антипиренов на горение древесины, пропитанной хром-медь содержащими препаратами	127
Капанова Е.М., Колесова В.Ю., Мельников Н.О. Термоанализ древесины, пропитанной диаммонийфосфатом и сульфатом аммония.....	131
Леонтьева И.Н., Шугаева А.Р., Шушпанов А.Н. Определение температуры вспышки некондиционных смазочно-охлаждающих жидкостей	135
Султанов Е.В., Шептухин А.К, Чукарева А.А. Михеев Д.И. Опеределение детонационных характеристик промышленного эмульсионного взрывчатого вещества электромагнитным методом.....	138
Терентьева А.А., Панфилов С.Ю., Мельников Н.О., Акинин Н.И., Михеев Д.И., Гаджиев Г.Г. Получение и свойства промышленных взрывчатых веществ на основе утилизируемых эмульсионных полуфабрикатов	141
Бредихина К.А., Лукашова Д.Н., Райкова В.М., Шушпанов А.Н. Исследование влияния состава смеси углеводородов на температуру вспышки.....	144
Тихонова Д.А., Кондакова Н.Н. Фазовая устойчивость связующих на основе бутадиен-нитрильного каучука	147

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

УДК 669.843

Бардыш А.В., Трошкина И.Д.

Устойчивость сорбционных характеристик по рению углеродного композита на основе активированного угля марки ВСК

Бардыш Алиса Валерьевна – студент 5-го курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Bardysh0101@mail.ru.

Трошкина Ирина Дмитриевна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

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

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

В статье показана возможность применения углеродного композита для сорбции рения из сернокислых растворов. Методом растровой электронной микроскопии изучена поверхность углеродного композита. В статических условиях изучена сорбция рения из сернокислых растворов углеродным композитом и десорбция его 8 % раствором аммиака. Определена эксплуатационная устойчивость материала в 6 сорбционно-десорбционных циклах.

Ключевые слова: рений, сорбция, углеродный композит, циклы, серная кислота, активированный уголь, модифицирование.

Stability of sorption characteristics for rhenium of a carbon composite based on activated carbon of the VSK brand

Bardysh A.V., Troshkina I.D.

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

The article shows the possibility of using a carbon composite for the sorption of rhenium from sulfuric acid solutions.

The surface of the carbon composite was studied using scanning electron microscopy. The sorption of rhenium from sulfuric acid solutions by a carbon composite under static conditions has been studied. The desorption of rhenium with an 8% ammonia solution under static conditions was studied. The stability of the material in 6 sorption-desorption cycles was determined.

Key words: rhenium, sorption, carbon composite, sulfuric acid, activated carbon, modification.

Введение

Рений является редчайшим элементом земной коры, весовой кларк составляет $7 \cdot 10^{-4}$ г/т. Его применяют преимущественно в авиакосмической отрасли для изготовления сплавов, применяемых для производства газотурбинных лопаток самолетов. Рений практически незаменим в нефтехимической отрасли для производства Pt-Re катализаторов. Порядка 5 % рения от всего добываемого используют в электронике [1].

Лидером по добыче этого редкого элемента является Чили, по данным Горного Бюро США за 2023 год было извлечено 30 тонн рения [2]. Его извлекают в большом объеме из сульфидного сырья – молибденовых и медных руд [1]. Одним из основных перспективных сырьевых источников, образующихся при переработке молибденовых руд, является промывная серная кислота. Для извлечения рения из разбавленных растворов наиболее применимы гидрометаллургические процессы.

В настоящее время возникает потребность в переработке накапливающихся отходов, содержащих рений, ввиду его малого содержания в земной коре. Таким сырьем являются отходы обработки и использования жаропрочных суперсплавов на основе никеля (ЖНС) с содержанием Re до 4 % масс., а также отходы производств переработки медно-никелевых руд [3].

Перспективным методом извлечения рения из сырья различного происхождения является сорбция. Однако остается актуальной проблема, заключающаяся в поиске сорбентов, альтернативных зарубежной смоле Purolite A170. Активированные угли различных марок широко используются при сорбции рения [1], но они имеют ряд недостатков, например, проведение десорбции рения возможно при повышенной температуре. Недостатки возможно устранить добавлением стадии модифицирования угля. Таким образом, модифицированные активированные угли могут стать конкурентно способными сорбционными материалами на российском рынке для извлечения рения в сравнении со смолой Purolite A170.

Экспериментальная часть

В работе методом пропитывания получен углеродный композит. В качестве основы для получения углеродного композита использовали активированный уголь марки ВСК (ОАО «ЭНПО Неорганика»), который был пропитан раствором полимера. Исходный активированный уголь и углеродный композит представляют собой микропористые гранулированные материалы черного цвета с размером гранул 3-4 мм. Модификация не влияет на внешний вид углеродного композита (рис. 1). Предварительно методом растровой электронной

микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа марки JEOL 6610 LV с энергодисперсионным анализатором INCA была изучена поверхность углеродного композита и найден модифицирующий полимер на ней, закрепляющийся в виде глобул размером 1-5 мкм (рис. 2).

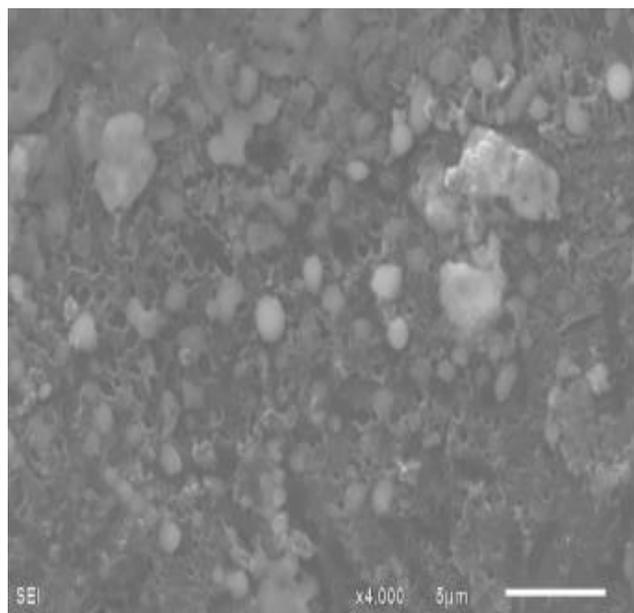


Рис. 1. Внешний вид углеродного композита на основе активированного угля марки ВСК

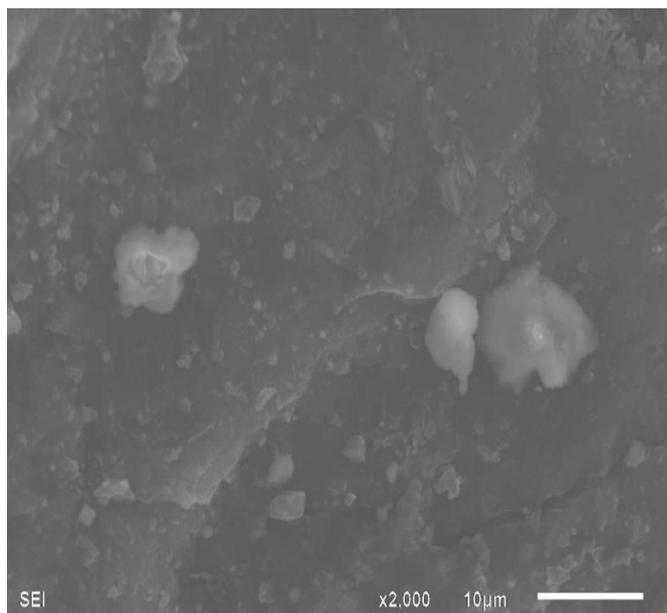
Сорбцию рения из сернокислых растворов изучали в статических условиях при комнатной температуре при соотношении фаз сорбент : раствор,

равном 1:500 (г:см³). Значение рН раствора серной кислоты составляло 2, концентрация рения – 20 мг/дм³. Углеродный композит контактировали с раствором, перемешивание проводили на орбитальном шейкере марки LOIP LS-210 (АО «Лабораторное Оборудование и Приборы») со скоростью 200 мин⁻¹. Содержание рения в растворах с низкой его концентрацией определяли фотоколориметрическим методом анализа, основанном на образовании его окрашенного роданидного комплекса.

Десорбцию рения раствором аммиака изучали в статических условиях при комнатной температуре и соотношении фаз сорбент : раствор, равном 1:50 (г:см³), перемешивание происходило с помощью орбитального шейкера марки LOIP LS-210. Предварительно углеродный композит контактировали с водой. Насыщенный рением композит контактировали с раствором аммиака с концентрацией 8 % на аппарате для встряхивания до состояния равновесия. После разделения фаз и фильтрации раствор анализировали на рений. Таким образом было изучено 6 циклов сорбции-десорбции рения из модельного сернокислого раствора углеродным композитом на основе активированного угля марки ВСК (таблица 1).



а



б

Рис. 2. Микрофотографии поверхности углеродного композита на основе активированного угля марки ВСК, полученные методом растровой электронной микроскопии:

а – 5 мкм, x4000; б – 10 мкм, x2000

Таблица 1. Устойчивость характеристик углеродного композита на основе активированного угля марки ВСК циклах

Номер цикла	Емкость по рению, мг/г	Степень извлечения, %	Степень элюирования, %
1	9,6	93,3	84,3
2	10,2	98,7	84,5
3	9,6	92,6	93,1
4	10,1	98,2	78,4
5	10,2	98,8	63,9
6	10,1	98,3	31,0

Как видно из данных таблицы 1, степень извлечения рения углеродным композитом из сернокислого раствора на протяжении 6 циклов сорбции-десорбции остается высокой, в диапазоне 92–99 %. При этом степень элюирования постепенно убывает (рис. 3).

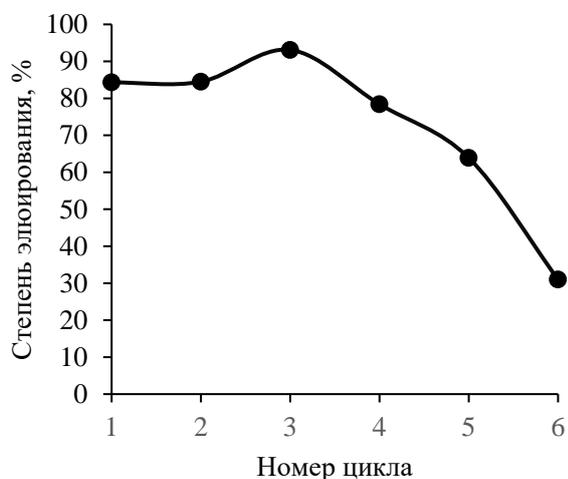


Рис. 3. Зависимость степени элюирования рения из сернокислого раствора углеродным композитом на основе активированного угля марки ВСК от номера сорбционно-десорбционного цикла

Это связано с вымыванием модифицирующего агента с поверхности углеродного композита, начиная с 5–6 цикла. Для поддержания стабильности сорбционных свойств материала представляется возможным дополнительно проводить стадию модифицирования угля.

Заключение

В работе показано, что сорбционные характеристики углеродного композита, полученные при извлечении рения из сернокислых растворов, подтверждают возможность его использования в сорбционных процессах переработки первичного и вторичного ренийсодержащего сырья. Стабильность сорбционных свойств наблюдается на протяжении 4 циклов, после чего начинается снижение значения степени элюирования. С целью поддержания стабильности свойств материала возможно проведение дополнительной стадии модифицирования материала.

Авторы выражают благодарность доктору технических наук Мухину Виктору Михайловичу за образцы углеродных материалов и консультативную помощь и ЦКП РХТУ за выполнение анализов, необходимых для определения свойств углеродного композита.

Список литературы

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. Москва: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
2. U.S. Geological Survey, 2024, Mineral commodity summaries 2024: U.S. Geological Survey. Pp. 146–147. <https://doi.org/10.3133/mcs2024>.
3. Касиков А.Г., Арешина Н.С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2019. 196 с.

УДК 66.02

Борисов М.Д., Князева А. С., Иванов П.И., Хорошилов А.В.

Особенности гидродинамики в системе CO₂ – раствор карбамата моноэтаноламина в ДМСО в колонне со спирально-призматической насадкой

Борисов Максим Дмитриевич – аспирант 1-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; mr163@mail.ru;

Князева Александра Сергеевна – студент 6-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; sashakniazeva@mail.ru;

Иванов Павел Игоревич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; freman.doc@mail.ru;

Хорошилов Алексей Владимирович – кандидат химических наук, директор ЦКП им. Д.И. Менделеева; avkhor@inbox.ru.

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

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

В статье рассмотрены результаты определения гидродинамических характеристик (статической удерживающей способности, динамической удерживающей способности, полной удерживающей способности в насадочном слое, гидравлического сопротивления и пропускной способности) системы CO₂ – раствор карбамата моноэтаноламина (МЭА) в диметилсульфоксиде (ДМСО) в диапазоне концентраций карбамата аминспирта 1 – 3 М в колонне химического изотопного обмена (ХИО) заполненной спирально-призматической насадкой (СПН) из нержавеющей стали с размером элемента 1,2×1,2×0,2 мм.

Ключевые слова: гидродинамика, пропускная способность, удерживающая способность, карбаматный метод разделения изотопов углерода

Features of hydrodynamics in the CO₂ – solution of monoethanolamine carbamate in DMSO system in a column with a spiral prismatic packing

Borisov M.D., Knyazeva A. S., Ivanov P.I., Khoroshilov A.V.

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

The article discusses the results of determining the hydrodynamic characteristics (static retention capacity, dynamic retention capacity, total retention capacity in the packing, hydraulic resistance and throughput) of the system CO₂ – a solution of carbamate of monoethanolamine (MEA) in dimethyl sulfoxide (DMSO) in the concentration range of carbamate between 1-3 mol/l in a chemical isotope exchange (CIE) column filled with a spiral prismatic packing (SPP) made of stainless steel with an element size of 1.2×1.2×0.2 mm.

Key words: hydrodynamics, throughput, retention capacity, carbamate method of carbon isotope separation

Введение

Изотоп углерода ¹³C широко используется для изучения механизма химических и биохимических реакций в медицине (¹³C-уреазный тест), в исследованиях в органической химии, геофизике и других областях науки [1 – 3]. Соответственно, существуют различные физико-химические методы, посредством которых можно получить изотоп ¹³C концентрацией 95 ат. % и выше [4]. Одним из наиболее перспективных к развитию рассматривается карбаматный способ разделения изотопов углерода [5 – 8] и одним из важнейших параметров к изучению являются гидродинамические характеристики пар амин-растворитель, используемых в вышеупомянутом способе. Работа посвящена изучению особенностей гидродинамических параметров, не исследованных ранее растворов карбамата МЭА в ДМСО при варьировании концентрации карбамата аминспирта в растворителе.

Экспериментальная часть

Статическая удерживающая способность насадочного слоя для растворов карбамата МЭА в ДМСО с концентрацией карбамата 1 – 3 М

определялась с использованием установки, схема которой представлена на рис. 1, насадка в колонне спирально-призматическая из нержавеющей стали с размером элемента 1,2×1,2×0,2 мм – СПН 1,2×1,2×0,2. Статическая удерживающая способность определяется по количеству жидкости, оставшейся на насадочном слое 4. Исследуемая жидкость заливается в предварительно взвешенный стакан 6, затем взвешивается пустой стакан 7 под слив, который располагается под краном 2. Кран 2 перекрывается, после чего в колонку 1 порционно заливается жидкость на 20 мм выше насадочного слоя 4. После заполнения трубки кран 2 приоткрывается. Затем в течение около 4-5 часов жидкость стекает в сливной стакан 7. Стакан с остатком жидкости взвешивается. Соответственно, разница в массах между исходным стаканом и стаканом с остатком равняется массе жидкости, поступившей в колонку. По прошествии времени, взвешивается сливной стакан. Разница между массой стакана со слившейся жидкостью и массой изначального стакана для слива – масса слившейся жидкости. Разница между массой жидкости, поступившей в колонку и массой слившейся жидкости, является масса жидкости, удерживаемой насадкой.

Динамическая удерживающая способность определялась при работе на установке химического изотопного обмена представленной на рис. 2. Установка включает в себя три основные части: колонну изотопного обмена 1, десорбер 2 и абсорбер 3. Колонна изотопного обмена 1 с внутренним диаметром 11 мм заполнена спирально-призматической насадкой $1,2 \times 1,2 \times 0,2$ мм на высоту насадочного слоя 148 см. Насадочный абсорбер 3 с внутренним диаметром 28 мм заполнен спирально-призматической насадкой $2 \times 2 \times 0,2$ мм на высоту слоя 47 см и снабжен карманом для термопары вдоль оси аппарата. Десорбер 2 представляет собой трубку

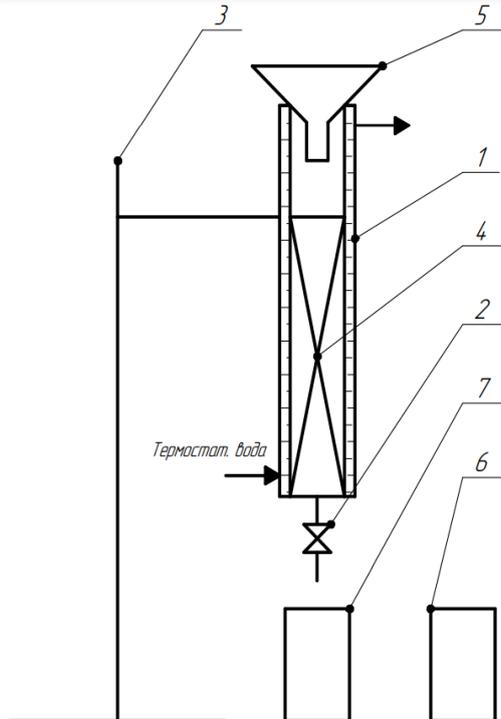


Рис.1. Установка для определения статической удерживающей способности насадочного слоя:

1 – колонка; 2 – кран; 3 – штатив; 4 – насадочный слой; 5 – воронка; 6 – исходный стакан; 7 – стакан под слив.

диаметром 5 см, заполненную кварцевой насадкой на высоту слоя 50 см, и заканчивающуюся внизу кубомкипятильником 4.

Предварительно насыщенный раствор аминок спирта (раствор карбамата МЭА) с помощью перистальтического насоса 8 подается в абсорбер 3. Раствор карбамата поступает на орошение колонны изотопного обмена 1 и далее попадает в десорбер 2, где происходит термическая диссоциация карбамата на углекислый газ и аминок спирт. Газ возвращается обратно в колонну изотопного обмена 1, а жидкая фаза периодически выводится из куба десорбера 4 в приемную ёмкость 12.

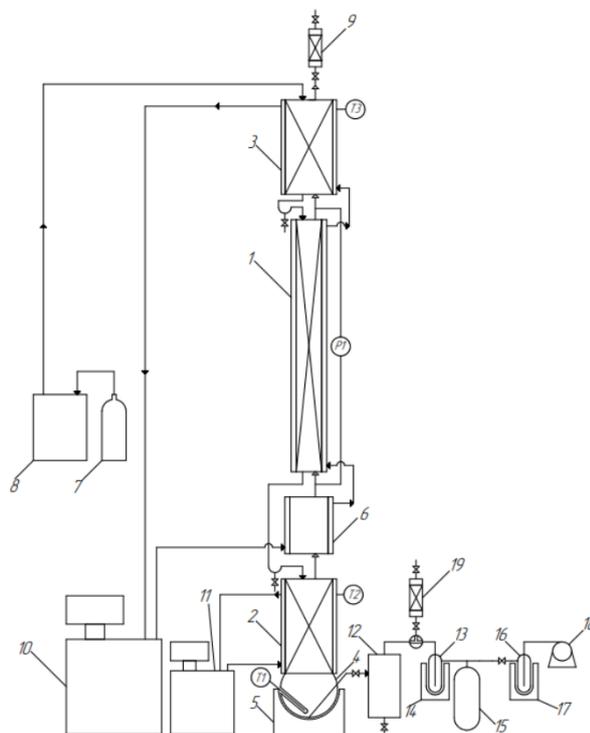


Рис.2. Установка ХИО для изучения гидродинамических характеристик: 1 – колонна изотопного обмена; 2 – десорбер; 3 – абсорбер; 4 – куб-кипятильник десорбера; 5 – колбонагреватель; 6 – холодильник; 7 – ёмкость с карбаматом; 8 – перистальтический насос; 9, 19 – ловушка осушительная; 10, 11 – жидкостной термостат; 12 – приёмная ёмкость; 13, 16 – азотная ловушка; 14, 17 – сосуд Дьюара; 15 – форбаллон; 18 – вакуумный насос.

Гидравлическое сопротивление в колонне определяется посредством дифференциального манометра, заполненного толуолом, перепад высоты столба которого при обработке данных пересчитывается в давление, выраженное в паскалях (Па):

$$\Delta P = \rho_{\text{т}} \cdot g \cdot \Delta h \quad (1)$$

где ΔP – гидравлическое сопротивление в колонне, Па; $\rho_{\text{т}}$ – плотность толуола, кг/м^3 ; g – ускорение свободного падения, м/с^2 ; Δh – высота перепада столба толуола в дифманометре, м.

Эксперименты по определению полной удерживающей способности проводились при одном конкретном удельном жидкостном потоке, был выбран поток $3,2 \text{ мл}/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$. Установка работала

при постоянном потоке в течение двух часов, до тех пор, пока колонна не выходила на стационарное состояние. После чего, поток останавливался, проводился слив жидкости отдельно с колонны и отдельно с абсорбера. Жидкость сливалась в заранее взвешенную ёмкость, соответственно, зная массу и плотность жидкости, слитой с колонны, при известном объёме насадочного слоя, проводился расчёт удерживающей способности насадки, согласно формулам 2 – 4:

$$\Delta H_{\text{ст.}} = \frac{m_{\text{ст.}}}{\rho_{\text{ж}} \cdot V_{\text{нас.}}} \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{дин.}} = \frac{m_{\text{дин.}}}{\rho_{\text{ж}} \cdot V_{\text{нас.}}} \quad (3)$$

$$\Delta H = \Delta H_{ст.} + \Delta H_{дин.} \quad (4)$$

где, $\Delta H_{ст.}$, $\Delta H_{дин.}$, ΔH – статическая, динамическая и общая удерживающая способность, соответственно, m^3/m^3 ; $V_{нас}$ – объём насадочного слоя, m^3 ; $m_{ст.}$, $m_{дин.}$ – масса жидкости для статической и динамической удерживающей способности, соответственно, кг; $\rho_{ж}$ – плотность раствора карбамата МЭА в ДМСО, kg/m^3 .

Результаты расчёта приведены в таблице 1.

Из результатов определения динамической удерживающей способности следует, что с ростом

Таблица 1. Значения удерживающей способности при концентрации карбамата МЭА (1 - 3) М в ДМСО насадки СПН 1,2×1,2×0,2 мм.

Концентрация карбамата МЭА C_m , М	Удерживающая способность насадки, m^3/m^3		
	Статическая $\Delta H_{ст.}$	Динамическая ΔH	Общая ΔH
1,0	0,0919 ± 0,0092	0,3570 ± 0,0060	0,4489 ± 0,015
1,5	0,0972 ± 0,0098	0,3710 ± 0,0040	0,4682 ± 0,014
2,0	0,104 ± 0,012	0,3800 ± 0,0080	0,4840 ± 0,020
3,0	0,125 ± 0,014	0,3880 ± 0,0037	0,5130 ± 0,018

Гидравлическое сопротивление определялось при различных потоках жидкой фазы, эксперимент проводился до тех пор, пока в колонне не происходила инверсия фаз. Соответственно, по показаниям дифференциального манометра и известном потоке жидкости определялось гидравлическое сопротивление при определённых потоках, а также предельная пропускная способность для системы CO_2 – раствор карбамата МЭА в ДМСО в диапазоне концентраций карбамата 1–3 М в колонне заполненной

СПН 1,2×1,2×0,2 мм. Результаты представлены на графике (рис. 3). Удельный поток рассчитывался, как отношение объёмного потока жидкости и площади поперечного сечения колонны:

$$L_{уд} = \frac{L}{S} \quad (5)$$

где $L_{уд}$ – удельный поток, $мл/(мин \cdot см^2)$; L – объёмный поток жидкости, $мл/мин$; S – площадь поперечного сечения колонны $см^2$.

Зависимость удельного сопротивления от удельного потока жидкости при концентрациях аминспирта 1 М; 1,5 М; 2 М; 3 М в рассмотренных диапазонах значений удельного потока может описываться экспоненциальным уравнением (6):

Таблица 2. Коэффициенты эмпирических уравнений зависимости удельного сопротивления от удельного потока.

Концентрация карбамата МЭА C_m , М	Коэффициент a	Коэффициент b	Интервал предельной пропускной способности $L^*_{уд}$, $мл/(мин \cdot см^2)$
1,0	28,084	0,385	6,3 ÷ 7,4
1,5	54,618	0,361	5,3 ÷ 5,8
2,0	30,332	0,62	4,7 ÷ 5,3
3,0	36,626	0,857	3,2 ÷ 3,7

Величина удельного гидравлического сопротивления, как и величина полной удерживающей способности, зависит от многих факторов: физико-химических свойств веществ, температуры в колонне, потоков жидкости и газа и т.д. В основе теоретического расчёта

концентрации МЭА от 1 М до 3 М вклад динамической удерживающей способности в полную удерживающую способность снижается от (79,5 ± 4,4) отн. % до (75,6 ± 4,6) отн. %, соответственно, вклад статической удерживающей способности возрастает от (20,5 ± 2,6) отн. % до (24,4 ± 3,6) отн. %. Как правило, вклад статической удерживающей способности в общую составляет примерно 5 % [4], а полученные высокие значения, скорее всего, отражают особенности свойств рабочей системы и размера элемента насадки.

$$\Delta P/H = a \cdot \exp(b \cdot L_{уд}) \quad (6)$$

где, a , b – эмпирические коэффициенты.

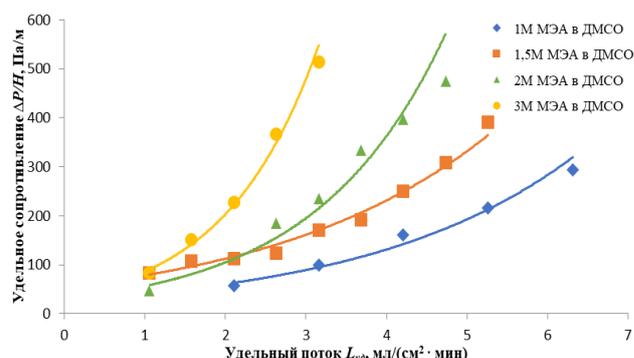


Рис. 3. Зависимость удельного гидравлического сопротивления от удельного потока раствора карбамата МЭА в ДМСО в диапазоне концентраций карбамата 1 – 3 М.

В таблице 2 приведены коэффициенты уравнений, а также экспериментально полученный диапазон значений предельной пропускной способности при различных концентрациях карбамата МЭА в ДМСО.

гидродинамических характеристик лежат эмпирические уравнения (7, 11), использовавшиеся ранее в различных работах [9, 10]:

$$\Delta H = a \cdot Ga_x^{-0,3} \cdot \left(\frac{We}{Fr}\right)^{-0,14} \cdot \left(\frac{d_{вн}}{d_n}\right)^{-0,5} \cdot Re_x^b \quad (7)$$

где, $d_{вн}$, d_n – внутренний и наружный диаметр элемента насадки, мм; Ga_x – критерий Галилея для жидкой фазы (8); We – число Вебера; Fr – число Фруда (9); Re_x – критерий Рейнольдса для жидкости (10); a , b – эмпирические коэффициенты уравнения.

$$Ga_x = \frac{g \cdot d_3^3 \cdot \rho_x^2}{\mu_x^2} \quad (8)$$

$$\frac{We}{Fr} = \frac{g \cdot \rho_x \cdot d_3^2}{\sigma} \quad (9)$$

$$Re_x = \frac{4 \cdot L_{уд}}{a_r \cdot \mu_x} \quad (10)$$

где, d_3 – эквивалентный диаметр каналов, м; σ – поверхностное натяжение жидкости, Н/м; $L_{уд}$ – удельный массовый поток жидкости кг/(с · м²).

$$\lg \left[\frac{(\omega_0^*)^2 \cdot a_r \cdot \rho_y \cdot \mu_x^{0,16}}{g \cdot V_{св}^3 \cdot \rho_x} \right] =$$

$$= A - B \cdot \left(\frac{\rho_y}{\rho_x} \right)^{\frac{1}{8}} \cdot \left(\frac{L}{G} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (11)$$

где, ρ_x , ρ_y – плотность жидкой и газовой фазы, соответственно, кг/м³; μ_x , μ_y – вязкость жидкой и газовой фазы, соответственно, Па · с; $V_{св}$ – свободный объём насадки, м³/м³, a_r – геометрическая

поверхность насадки, м²/м³; ω_0 – скорость газа, рассчитанная на полное сечение колонны (с индексом * – в точке инверсии фаз), м/с; L , G – массовые расходы жидкой и газовой фаз соответственно, кг/с; g – ускорение свободного падения, м/с²; A , B – коэффициенты, определяемые экспериментально и зависящие от типа насадок, свойств исследуемых систем и др. Для мелких высокоэффективных насадок, типа СПН, коэффициент $A = -0,4$, коэффициент $B = 1,75$ [4].

Поскольку уравнения были получены эмпирическим путём, коэффициенты могут варьироваться, в зависимости от условий проведения экспериментов, от свойств систем и т.д. При расчёте скорости газа в точке инверсии, с использованием коэффициентов, указанных в литературных источниках [4, 9, 10], был получен результат (таблица 3) с относительным отклонением, не превышающим 7 %, что является удовлетворительным результатом.

При расчёте полной удерживающей способности, с использованием коэффициентов, указанных в литературных источниках [4, 9, 10], результат был неудовлетворительным, ввиду чего проводился подбор коэффициентов (таблица 4).

Таблица 3. Сравнение экспериментальной и расчётной предельной скорости газа при различных концентрациях карбамата МЭА.

Концентрация карбамата МЭА C_m , М	Предельная скорость газа ω_0^* , м/с		Отклонение значений Δ , %
	Экспериментальная	Расчётная	
1,0	0,060	0,056	- 6,7
1,5	0,071	0,066	- 7,0
2,0	0,072	0,071	- 1,4
3,0	0,075	0,077	2,6

Таблица 4. Сравнение экспериментальной и расчётной общей удерживающей способности насадки при различных концентрациях карбамата МЭА при удельном потоке жидкости 3,2 мл/(мин · см²).

Концентрация карбамата МЭА C_m , М	Общая удерживающая способность насадки ΔH , м ³ /м ³				Отклонение значений Δ , %	
	Расчётная (по лит.) $\Delta H_{лит.}$ [2]		Расчётная (подбор) $\Delta H_{под.}$		Экспериментальная $\Delta H_{эксп.}$	$\frac{\Delta H_{эксп.} - \Delta H_{лит.}}{\Delta H_{эксп.}}$
	$a = 1,83$	$b = 0,35$	$a = 2,5$	$b = 0,37$		
1,0	0,3214	0,4218	0,4489	28,4	6,0	
1,5	0,3352	0,4385	0,4682	28,4	6,3	
2,0	0,3697	0,4800	0,4840	23,6	0,8	
3,0	0,4227	0,5431	0,5130	17,6	- 5,9	

В целом, в интервале рассмотренных концентраций, предельная пропускная способность и общая удерживающая способность насадки при использовании вышеописанных уравнений описываются удовлетворительно, отклонение расчётных значений от экспериментальных не превышает 7 %.

Заключение

Следует отметить высокое значение общей удерживающей способности насадки на системе CO₂ – раствор карбамата МЭА в ДМСО. В то же время, при повышении вязкости жидкой фазы, должен

происходить прямо пропорциональный рост общей удерживающей способности жидкости на насадке. При изменении концентрации карбамата в растворе, вязкость возрастает в 3 – 4 раза, тем не менее, это не приводит к существенному увеличению общей ΔH . Поскольку величина общей удерживающей способности зависит от двух факторов: удержанию за счёт вязкости на поверхности насадки и удержанию за счёт поверхностного натяжения жидкости в капиллярах, образуемых насадкой – предполагается, что ввиду крайне малого размера элемента насадки (СПН 1,2×1,2×0,2 мм), основная масса жидкости будет задерживаться в капиллярах, как следствие,

меньше жидкости остаётся на поверхности насадки в виде плёнки, поэтому изменение вязкости не будет приводить к существенному росту общей ΔH .

Было проведено исследование предельной пропускной способности и гидравлического сопротивления при различных потоках для системы CO_2 – раствор карбамата МЭА в ДМСО при различных концентрациях карбамата амина в растворе на колонне с насадкой типа СПН $1,2 \times 1,2 \times 0,2$ мм.

Величина предельной пропускной способности удовлетворительно описывается известными уравнениями, представленными в литературе [4, 9, 10].

Для уменьшения гидравлического сопротивления в колонне, а также снижения общей задержки жидкости в колонне, возможен подбор иного растворителя, обладающего меньшей вязкостью, плотностью и поверхностным натяжением, такого, например, как вода или метанол.

Список литературы

1. Eggers R.H., Kulp A., Tegeler R., Ludtke F.E., Lepsien G., Meyer B., Bauer F.E. A methodological analysis of the ^{13}C -urea breath test for the detection of *Helicobacter pylori* infection: high sensitivity and specificity within 30 min using 75 mg of ^{13}C Urea. *Eur. J. Gastroenterol. Hepatol.* 1990. V. 2. P. 437 – 444.
2. Ивашкин В.Т., Никитина Е.И., Понуровский Я.Я., Селиванов Ю.Г., Степанов Е.В. ^{13}C -уреазный дыхательный тест на основе лазерной спектроскопии: клиническая апробация. *Российский журнал гастроэнтерологии, гепатологии, колопроктологии*, 1999, Т. IX, № 2, стр. 53 – 60.

3. Ивашкин В.Т., Никитина Е.И., Степанов Е.В., Миляев В.А., Зырянов П.В. Основы лазерного ^{13}C -уреазного дыхательного теста и практика клинического применения. В сборнике "Helicobacter Pylori: Революция в гастроэнтерологии", Москва, 1999, стр. 130 – 159.
4. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. Под общей редакцией д.х.н., профессора Б.М. Андреева. М.: ИздАТ, 2003 – 376 с.
5. Agrawal, J. P. Fractionation of Oxygen-18 and Carbon-13 Isotopes by Chemical Exchange of Carbon Dioxide with Amine Carbamates // *Separation Science*. 1971. V. 6, P. 819–829.
6. Agrawal, J. P. Enrichment of Carbon-13 by Chemical Exchange of Carbon Dioxide with Amine Carbamates in Nonaqueous Solvents. *Separation Science*. 1971. V. 6. P. 831–839.
7. Озишвили Е.Д., Егиазаров А.С. Разделение стабильных изотопов углерода // *Успехи химии*, 1989, т. LVIII, вып. 4, с. 545-565.
8. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Тун Ко У, Любельская И.Е. Свойства аминокомплексов карбаматных систем в зависимости от типа используемого растворителя // *Перспективные материалы*, 2010, вып. 8, с. 303-309.
9. Зельвенский Я.Д., Титов А.А., Шалыгин В.А. Ректификация разбавленных растворов. Под редакцией профессора Я.Д. Зельвенского. – Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1974. – 216 с.
10. Кафаров В. В. Основы массопередачи: Учебник для студентов ВУЗов. – 3-е изд., перераб. И доп. – М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.

УДК 542.61

Ермакова А.А., Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И.

Влияние кислотности водной фазы на величину синергетного эффекта при экстракции эрбия и гольмия смесями нитрат метилтриоктиламмония – аммонийная соль неодакановой кислоты

Ермакова Александра Андреевна – студент V курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; afeshukova2001@gmail.com;

Королева Елена Олеговна – аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; Бояринцева Екатерина Валерьевна – заведующий лабораторией, ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

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

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

Представлены результаты исследования экстракционного извлечения тяжелых редкоземельных элементов (на примере гольмия и эрбия) из индивидуальных нитратных водных растворов с низким содержанием азотной кислоты в изомольные смеси нитрат метилтриоктиламмония – аммонийная соль неодакановой кислоты. Определены значения величин синергетного эффекта металлов и соответствующий ему состав синергетной смеси. Изучено влияние кислотности исходной водной фазы на эффективность и селективность извлечения РЗЭ. Ключевые слова: жидкостная экстракция, эрбий, гольмий, синергетный эффект, нитрат метилтриоктиламмония, аммонийная соль неодакановой кислоты.

THE INFLUENCE OF WATER ACIDITY ON THE SYNERGY EXTRACTION OF ERBIUM AND HOLMIUM FROM NITRATE SOLUTIONS WITH MIXTURE METHYLTRI-N-OCTYLAMMONIUM NITRATE – VERSATIC ACID AMMONIUM SALT

Ermakova A.A., Koroleva E.O., Boyarintseva E.V., Stepanov S.I.

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

In article presents results of a study of the solvent extraction heavy rare earth elements (using the example of holmium and erbium) from individual nitrate aqueous solutions with a low concentration of nitric acid into isomolar mixtures of methyltrioctylammonium nitrate – ammonium salt of neodecanoic acid. The values of the synergistic effect of metals and the corresponding composition of the synergistic mixture were determined. The influence of the acidity of the initial aqueous phase on the efficiency and selectivity of REE extraction was studied.

Key words: solvent extraction, erbium, holmium, synergistic effect, methyltri-n-octylammonium nitrate, versatic acid ammonium salt.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используются в автомобильных и жидкостных катализаторах, металлургии, медицине, высоких технологиях, «чистой энергетике» (например, ветряные турбины) и системах военной обороны, они особенно незаменимы в новых экологически чистых технологиях, таких как, электромобили, энергоэффективное освещение и каталитические нейтрализаторы, которые получили признание мирового значения. Все это приводит к постоянному увеличению спроса на РЗЭ, что вызывает еще более высокий спрос на производство их соединений и требует устойчивой цепочки поставок в долгосрочной перспективе [1].

Для выделения суммы РЗЭ из многокомпонентных растворов, а также для получения концентратов или индивидуальных элементов предложено большое разнообразие способов, таких как осадительные, сорбционные, экстракционные, хроматографические и многие другие методы. Но все же в крупномасштабном производстве большее предпочтение отдается жидкостной экстракции. Ее преимущество включают в себя: высокую производительность, селективность при

разделении похожих металлов, простоту автоматизации и контроля условий проведения процессов.

Экстракцию можно использовать и для комплексного извлечения редкоземельных элементов, и для разделения элементов на группы, например, на тяжелые и легкие лантаноиды. В зависимости от состава водной фазы могут быть использованы экстрагенты кислотные, нейтральные, основные. Более востребованными становятся смеси экстрагентов повышающие эффективность экстракции за счёт проявления синергетного эффекта.

Соли карбоновых кислот обладают хорошей экстракционной способностью и являются одними из приоритетных экстрагентов для разделения тяжелых редкоземельных элементов (ТРЗЭ). Тем не менее следует избегать высокой загрузки органической фазы, так как в противном случае может образоваться гелеобразные продукты. Применение смеси соли карбоновой кислоты с солями ЧАО позволяет избавиться от вышеуказанного недостатка, а также дает возможность снизить количество ступеней экстракционного каскада за счёт повышения эффективности экстракции и увеличения значений

коэффициентов разделения соседних ТРЗЭ при использовании указанных смесей [2].

Целью настоящей работы стало изучение влияния кислотности водного раствора на величину значения синергетного эффекта при экстракции гольмия и эрбия смесями нитрата метилтри-*n*-октиламмония (ТОМАН) и аммонийной соли неодакановой кислоты (АС-НК) из слабокислых нитратных растворов.

Методическая часть

В работе были использованы оксиды гольмия (ТУ 48-4-192-72, Ho₂O₃) и эрбия (ТУ 48-4-524-90, Er₂O₃) квалификации «х.ч.»; водный раствор NH₄OH, квалификации «х.ч.»; NaOH квалификации «х.ч.», трилон Б – фиксанал. Кислоты: HNO₃, CH₃COOH, (COOH)₂ квалификации «х.ч.» и HCl – фиксанал, индикатор ксиленоловый оранжевый квалификации «ч.д.а». В качестве экстрагентов использовали неодакановую кислоту (НК), техническую аммонийную соль неодакановой кислоты (АС-НК) и технический нитрат метилтри-*n*-октиламмония (ТОМАН или нитрат МТОА) общей формулы: (C₈H₁₇)₃CH₃NNO₃ чистотой ~ 85 %, синтезированные на кафедре ТРЭиНМ в РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также их смеси. В качестве разбавителей в работе использовались толуол, *n*-гексан, в качестве модификатора применяли октанол. Концентрацию исходной карбоновой кислоты определяли методом потенциометрического титрования с NaOH, а её аммонийной соли с HCl. Концентрацию ТОМАН в исходном экстрагенте устанавливали по содержанию R₄N⁺ групп.

Экстракцию эрбия и гольмия проводили из их индивидуальных азотнокислых растворов в пластиковых пробирках при интенсивном перемешивании в течение 15 мин и комнатной температуре. Соотношение объёмов фаз (О:В) составляло 1:1, изменение объёмов фаз в процессе экстракции не наблюдалось. После расслаивания фаз отбирали аликвоту рафинатов экстракции и анализировали на содержание в них ТРЗЭ. Концентрацию металлов менее 1 г/л определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо-І, а более 5 г/л комплексонометрическим титрованием трилоном Б в присутствии ксиленолового оранжевого.

Концентрацию РЗЭ в органических растворах рассчитывали согласно материальному балансу.

Синергетный эффект рассчитывали по уравнению:

$$S = \frac{D_3}{D_1 + D_2}, \quad (1)$$

где S – значение синергетного эффекта;

D_1, D_2 – значения коэффициентов распределения металла при экстракции двумя отдельными экстрагентами;

D_3 – значение коэффициента распределения металла при экстракции в смесь данных экстрагентов.

Относительная погрешность определения концентрации РЗЭ в исходных и равновесных водных азотнокислых растворах (титрование трёх параллельных) методом комплексонометрического титрования при доверительной вероятности 95% не превышала 5 %, для фотометрии не более 7 % [3-5].

Экспериментальная часть

Учитывая высокое влияние кислотности исходных водных растворов на извлечение металлов в органическую фазу, а, следовательно, в целом на процесс экстракции, было проанализировано поведение гольмия и эрбия при экстракции в отдельные растворы экстрагентов из индивидуальных растворов РЗЭ с концентрацией азотной кислоты от 0,05 до 0,2 М, рис. 1 и 2.

При экстракции данных ТРЗЭ в неодакановую кислоту со степенью её конверсии в аммонийную соль ~ 14% следует отметить более высокие значения коэффициентов распределения гольмия относительно эрбия, а также их снижение с ростом концентрации кислоты в исходных водных растворах, что указывает на конкурентную экстракцию протонов водорода из азотнокислой среды. Эффективность распределения гольмия в органическую фазу более чувствительна к значениям кислотности, чем эрбия, что можно было бы использовать для разделения рассматриваемых металлов. Так, коэффициент распределения для Ho при экстракции в 0,8 М АС-НК из растворов, содержащих 0,05 М HNO₃, составляет 3,83. Для эрбия в тех же условиях $D(\text{Er}) \sim 1,29$. При повышении концентрации азотной кислоты до 0,2 М значения коэффициентов распределения для гольмия и эрбия практически равны и составляют 0,95 и 1,07 соответственно.

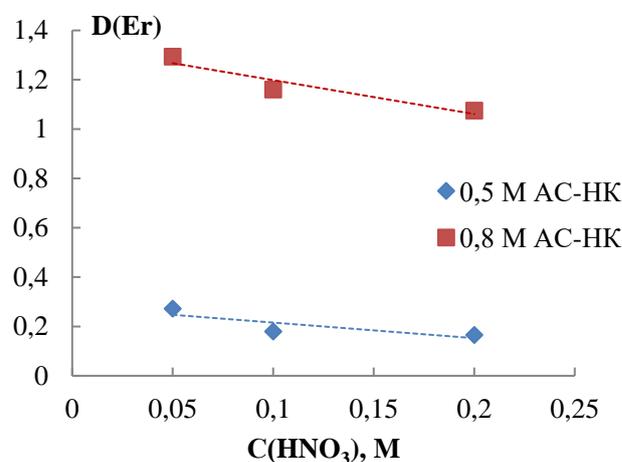
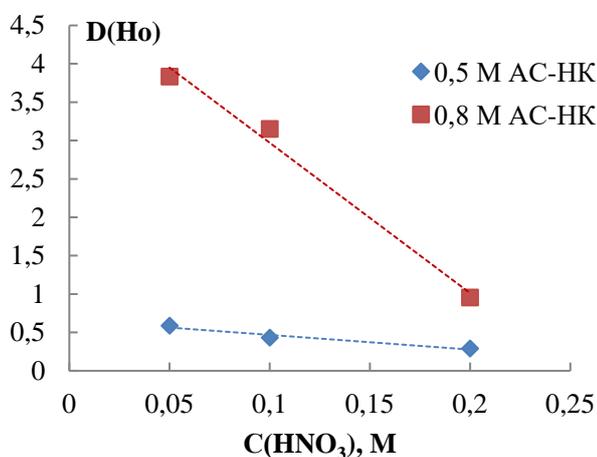


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации азотной кислоты при экстракции в АС-НК (омыление ~14 %) в *n*-гексане; $C(\text{РЗЭ}) \sim 0,1 \text{ М}$

В литературе [6] присутствует достаточное количество систематических данных по экстракции РЗЭ в ТОМАН. При небольших концентрациях нитрата МТОА и больших концентрациях кислоты в исходных водных растворах металлы практически не переходят в органическую фазу, их коэффициенты распределения низки и близки к пределу ошибки. Заметная экстракция начинается при концентрациях ТОМАН от 0,45М и выше, что подтверждается экспериментальными данными. На рис. 2 представлена зависимость коэффициентов распределения исследуемых металлов от концентрации азотной кислоты при их экстракции в 1 М ТОМАН в толуоле.

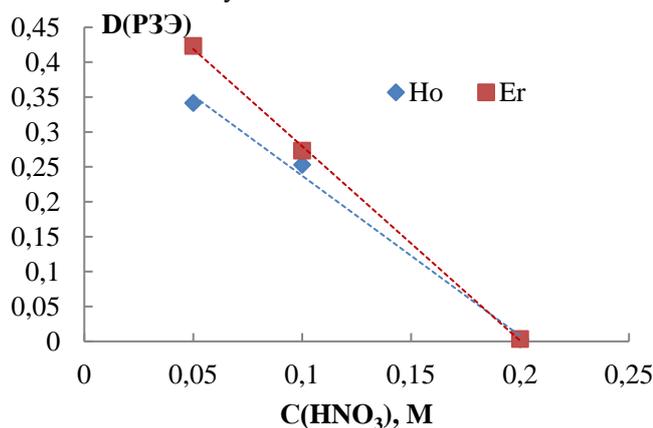
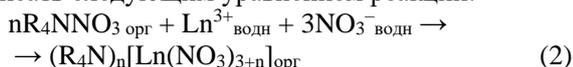


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации азотной кислоты при экстракции в 1,0 М ТОМАН в толуоле; $C(PЗЭ) \sim 0,1 \text{ М}$

При экстракции редких элементов из азотнокислых растворов солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) происходит образование комплексного соединения, что можно описать следующим уравнением реакции:



Легкие РЗЭ (от La до Nd) лучше экстрагируются солями ЧАО, так как благодаря большему атомному радиусу они менее гидратированы в водной фазе, чем ТРЗЭ. Следовательно, первые легче образуют анионный комплекс, необходимый для осуществления реакции (2), что объясняет низкие значения коэффициентов распределения Er и Ho по сравнению с их экстракцией в АС-НК по катионообменному механизму. Снижение эффективности экстракции используемых в эксперименте металлов в нитрат МТОА при повышении кислотности можно объяснить конкуренцией NO_3^- -анионов. Говорить о селективности ТОМАН к какому-либо металлу в исследуемых условиях не представляется возможным.

Для выявления синергетного эффекта была проведена экстракция индивидуальных элементов 1,0 М изомолярными смесями АС-НК – ТОМАН (рис.3).

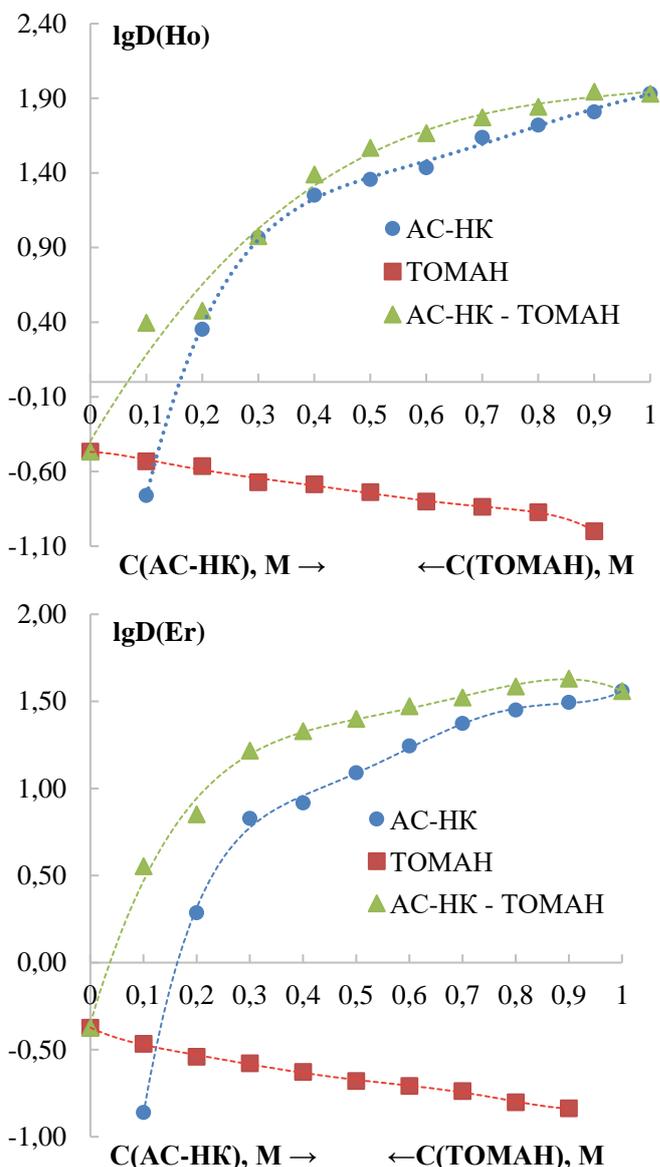


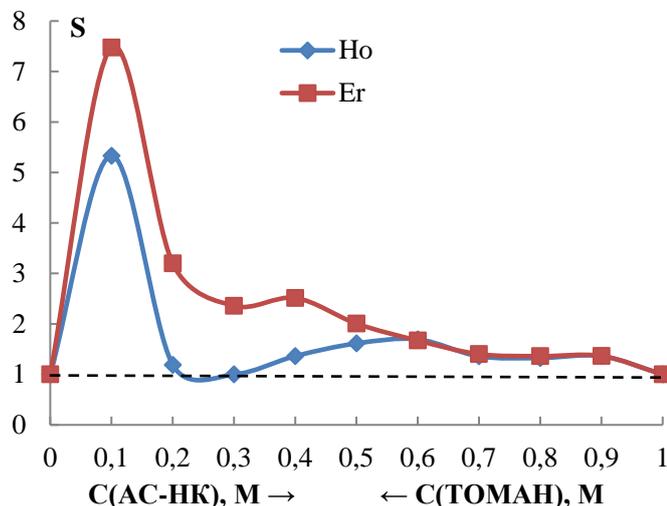
Рис. 3. Зависимость $lgD(Ho)$ и $lgD(Er)$ от концентрации АС-НК, ТОМАН и состава 1,0 М изомолярных смесей АС-НК – ТОМАН в н-гексане (модификатор – октанол) при экстракции из растворов, содержащих $\sim 0,1 \text{ М}$ РЗЭ; $C(HNO_3) = 0,05 \text{ М}$

Были получены данные по экстракции эрбия и гольмия из их индивидуальных растворов неodeкановой кислотой со степенью её конверсии в аммонийную соль $\sim 40 \%$. Как и следовало ожидать, повышение содержания катионов аммония в экстрагенте приводит к возрастанию коэффициентов распределения обоих металлов. По сравнению с АС-НК со степенью омыления в 14 % значение D для эрбия увеличивается в 10-17 раз, а для гольмия в 7-12 (интервалы указаны относительно увеличивающейся концентрации экстрагента в органической фазе с 0,1 до 1,0 М). Можно утверждать об избирательности аммонийной соли карбоновой кислоты к более легкому РЗЭ (к гольмию), но только при более низких концентрациях азотной кислоты (рис. 1). Кроме того, на селективность АС-НК оказывает влияние содержание в ней катионов аммония, с увеличением которых емкость экстрагента повышается и, как

следствие, значения коэффициентов разделения соседних РЗЭ снижаются.

Аналогичные зависимости получены и для экстракции ТРЗЭ в ТОМАН. При содержании азотной кислоты близкой к 0,05 М в водных исходных растворах металлов нитрат МТОВА не проявляет селективности к какому-либо элементу.

Вне зависимости от мольных долей экстрагентов в изомолярной системе наблюдается рост значений коэффициентов распределения РЗЭ относительно их



экстракции в отдельно взятую соль ЧАО или же в отдельно взятую аммонийную соль неодакановой кислоты, что является показателем синергетного эффекта как для гольмия, так и для эрбия. Однако, следует отметить, что для гольмия повышение значений коэффициентов распределения при экстракции в изомолярные смеси менее выражено. Зависимости синергетного эффекта от состава изомолярных смесей представлены на рис. 4 (А).

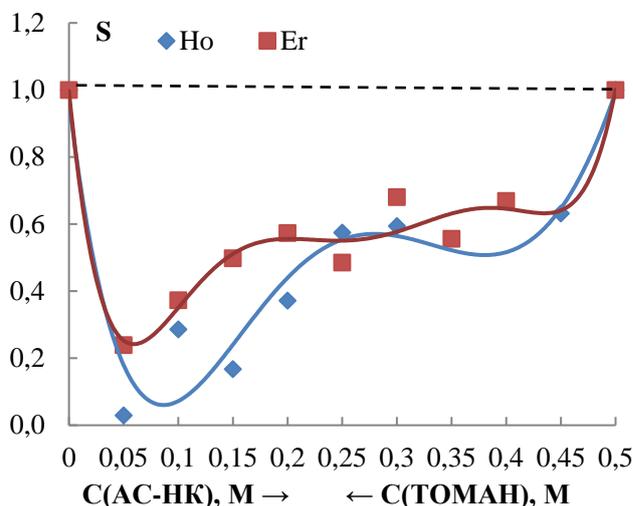


Рис. 4. Зависимость синергетного эффекта (S) от состава 1,0 М (А) и 0,5 М (Б) изомолярных смесей АС-НК – ТОМАН в н-гексане (модификатор – октанол) при экстракции из водных индивидуальных растворов, содержащих ~ 0,1 М РЗЭ; $C(\text{HNO}_3) = 0,05 \text{ М}$ (А) и $0,2 \text{ М}$ (Б)

Во всей области изменения составов исследуемых 1,0 М изомолярных смесей в УВР для 0,1 М раствора эрбия с концентрацией HNO_3 равной 0,05 М наблюдается синергетная экстракция. Максимальный синергетный эффект на этом участке $S(\text{Er}) = 7,5$ соответствует составу 0,1 М АС-НК – 0,9 М ТОМАН. В отличие от эрбия, синергетная экстракция гольмия отсутствует в интервале изомолярных серий 0,2-0,3 М АС-НК – 0,8-0,7 М ТОМАН, именно эта область может быть предложена как более эффективная для разделения пары исследуемых РЗЭ. Для 0,1 М раствора гольмия максимальный синергетный эффект $S(\text{Ho}) = 5,3$ соответствует тому же составу, что и для Er.

Влияние кислотности на рассматриваемую экстракционную систему отражено в полученных экспериментальных данных, представленных в таблице 1 и на рис. 4 (Б) и 5. Переходя к применению более кислых водных растворов РЗЭ синергетный эффект сменяется антагонистическим.

Сравнивая извлечение Ho и Er в органическую фазу видно, что при небольших концентрациях АС-НК лучше извлекается эрбий, при увеличении концентрации аммонийной соли в смеси экстрагентов коэффициенты распределения металлов становятся близки друг к другу, а затем лучше начинает экстрагироваться гольмий, дублируя поведение металлов при экстракции в индивидуальные экстрагенты. При этом можно предположить, что для разделения могут подходить смеси экстрагентов как с большим содержанием нитрата МТОВА (в экстракте будет накапливаться Er, а в рафинате Ho), так и с преимущественным содержанием АС-НК (в экстракте будет накапливаться Ho, а в рафинате Er). Но следует учитывать и значительную разницу в величинах значений коэффициентов распределения, полученных при экстракции в 0,2 М ТОМАН – 0,8 М АС-НК и в 0,8 М ТОМАН – 0,2 М АС-НК, который могут различаться на десятки порядков в зависимости от кислотности водной фазы.

Таблица 1. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации азотной кислоты при экстракции в 1,0 М изомолярную смесь ТОМАН – АС-НК (омыление ~40 %) в н-гексане; $C(\text{РЗЭ}) \sim 0,1 \text{ М}$

Изомолярная смесь	0,2 М ТОМАН – 0,8 М АС-НК		0,5 М ТОМАН – 0,5 М АС-НК		0,8 М ТОМАН – 0,2 М АС-НК	
	D(Ho)	D(Er)	D(Ho)	D(Er)	D(Ho)	D(Er)
$C(\text{HNO}_3), \text{ М}$						
0,05	69,8	38,6	37,0	25,1	3,0	7,1
0,10	58,5	44,8	34,0	26,9	2,9	3,7
0,20	53,0	41,8	32,9	25,4	1,0	1,7

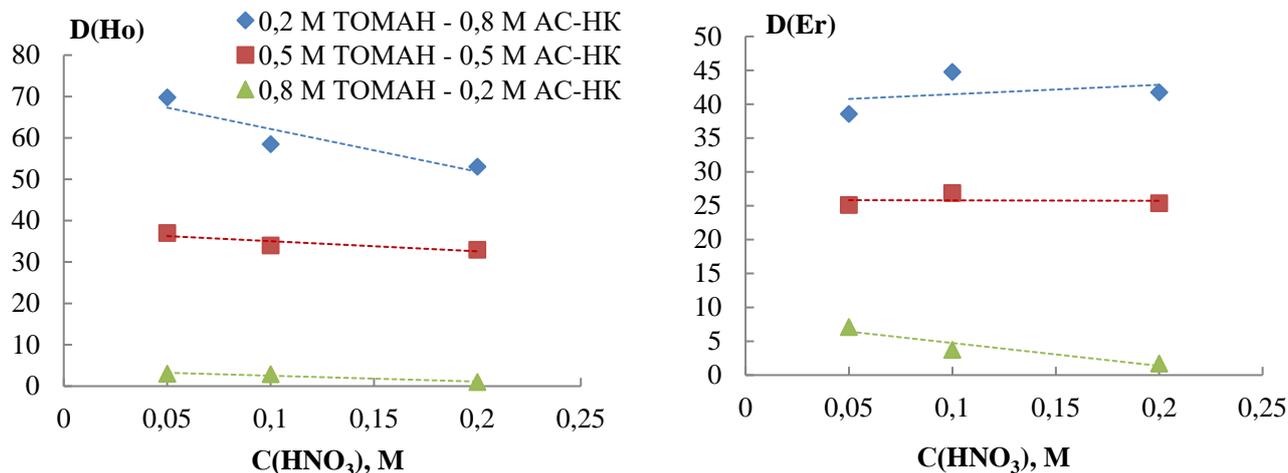


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации азотной кислоты при экстракции в 1,0 М изомолярную смесь ТОМАН – АС-НК (омыление ~40 %) в н-гексане (модификатор – октанол); $C(\text{PЗЭ}) \sim 0,1 \text{ M}$

Таким образом, наиболее предпочтительными условиями использования изомолярных смесей для разделения гольмия и эрбия является кислотность исходной тяжелой фазы с концентрацией РЗЭ ~ 0,1 М не превышающей концентрации 0,1 М по азотной кислоте.

Недостаток применения аммонийных солей карбоновых кислот, а также смесей на их основе заключается в необходимости поддерживать определенное значение pH в равновесной водной фазе в области 4-5 (во избежание гидролитических процессов, приводящих к осаждению РЗЭ), что встречает определенные сложности при реализации противоточного каскада, так как по реакции экстракции нейтрализованным кислым экстрагентом реакция идёт с выделением катиона аммония, концентрирующегося в рафинатах.

Заключение

Изучена экстракция Er и Ho из индивидуальных водных растворов, содержащих 0,1 М $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ или 0,1 М $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ и различное количество HNO_3 растворами АС-НК и ТОМАН в н-гексане и толуоле. Установлено, что определяющее влияние на распределение Er и Ho в органическую фазу оказывает pH исходного водного раствора и степень конверсии карбоновой кислоты в аммонийную соль.

Методом изомолярных серий исследована экстракция Er и Ho из индивидуальных водных растворов, содержащих 0,1 М $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ или 0,1 М $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 , 1,0 М изомолярными смесями АС-НК – ТОМАН в н-гексане в присутствии октанола. Установлено, что экстракция Er и Ho смесями АС-НК с ТОМАН сопровождается проявлением синергетного эффекта почти во всей области изменения состава смесей. Максимальный синергетный эффект при экстракции из 0,1 М растворов $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ и 0,05 М HNO_3

соответствует составу 0,1 М АС-НК – 0,9 М ТОМАН и достигает значений $S(\text{Er}) = 7,5$ и $S(\text{Ho}) = 5,3$. Для гольмия отмечена область аддитивности, соответствующая изомолярным смесям состава 0,2-0,3 М АС-НК – 0,8-0,7 М ТОМАН.

Показано, что повышение величин синергетного эффекта Ho и Er может быть достигнуто понижением кислотности водной фазы.

Выполненные исследования демонстрируют, что изомолярные смеси АС-НК – ТОМАН проявляют более высокие экстракционные способности в средах близких к нейтральным (до 0,1 М азотной кислоты включительно) и потенциально могут быть использованы для разделения пары редкоземельных элементов – эрбия и гольмия.

Список литературы

1. Zhou B., Li, Z., Chen, C. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies // Minerals. 2017. V. 11. №7. P. 203.
2. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Metallurgizdat, 2018. 732 с.
3. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
4. Сергиевский В.В., Очкин А.В., Ягодин Г.А. Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981. 400 с.
5. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. 432 с.
6. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004. 347 с.

УДК 546.59: 546.57: 544.478

Ефимов С.А., Пшеницын М.Б., Антонов А.Ю., Боева О.А.

Исследование процесса разложения прекурсоров как этапа приготовления катализаторов на основе металлов I-Б группы

Ефимов Сергей Андреевич – аспирант; sir10.efimov@mail.ru

Пшеницын Михаил Борисович – аспирант;

Антонов Алексей Юрьевич – к.х.н., ведущий инженер;

Боева Ольга Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры;

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

В работе исследован процесс термического разложения прекурсоров катализаторов на основе серебра и золота. Получены профили разложения в вакууме и среде водорода для моно- и биметаллических наночастиц. Выявлено, что наличие среды водорода оказывает влияние на процесс разложения.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, золото, биметаллические наночастицы

Study of the process of decomposition of precursors as a stage in the preparation of catalysts based on group I-B metals

Efimov S.A., Pshenitsyn M.B., Antonov A.Yu., Boeva O.A.

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

The paper investigates the process of thermal decomposition of precursors of catalysts based on silver and gold. Decomposition profiles in vacuum and hydrogen for mono- and bimetallic nanoparticles have been obtained. It was revealed that the presence of a hydrogen has an effect on the decomposition process.

Key words: nanoparticles, silver, gold, bimetallic nanoparticles

Введение

Ранее нами исследовались катализаторы на основе металлов I-Б группы, как Au_nCu_m [1]. В данной работе внимание уделено этапу разложения прекурсоров катализаторов на основе серебра и золота, полученных различными способами нанесения. Исследования проведены в вакууме и среде водорода для выявления ее влияния на процесс разложения.

Методика исследования

Образцы синтезировались пропиткой носителя растворами прекурсоров. В качестве прекурсоров использованы: $AgNO_3$ (х.ч., ЛЕНПРЕАКТИВ) и $HAuCl_4$ (растворение 0,9999 масс.% золота в царской водке: HNO_3 , осч 18-4, Сигма Тек, HCl , осч 20-4, Сигма Тек),

в качестве носителя: $\gamma-Al_2O_3$ (РК-062, Редкинский катализаторный завод).

Образцы биметаллических катализаторов синтезировались двумя различными способами: совместное нанесение двух металлов, и последовательное нанесение, при котором носитель сначала пропитывался солью одного металла (серебра/золота), затем подвергался прокаливанию при температуре 350 °С с целью разложения прекурсора и формирования на поверхности частиц металла, далее пропитывался раствором соли другого металла (золота/серебра), после чего вновь прокаливался. Состав прекурсоров катализаторов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав прекурсоров катализаторов

Наименование	Содержание серебра, масс. %	Содержание золота, масс. %	Мольное отношение компонентов Au:Ag
Ag	100	-	-
Au	-	100	-
Au@Ag	35,4	64,6	1:1
Ag@Au	35,4	64,6	1:1
AuAg (1:1)	35,4	64,6	1:1

Образцы структуры «ядро-оболочка» Au@Ag и Ag@Au получены последовательным нанесением металлов. Так, для Au@Ag первым было нанесено серебро, а вторым – золото. Образец AuAg получен совместным нанесением обоих металлов.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлено сравнение профилей термического разложения $HAuCl_4$ в вакууме и среде водорода. Линия разложения в вакууме характеризуется двумя пиками при температурах 138 °С и 170 °С, что

соответствует двум стадиям разложения. На линии разложения того же образца в среде водорода обнаруживаются пики на 84 °С и 187 °С. Дальнейшее падение давления связано с образованием наночастиц золота, которые катализируют реакцию взаимодействия хлора с водородом.

На рисунке 2 представлено сравнение профилей термического разложения $AgNO_3$ в вакууме и среде водорода. В вакууме наблюдается два пика: первый на 150 °С связан с дегазацией носителя, а второй на 188 °С

– с разложением соли. При разложении данного образца в среде водорода на линии находится два пика – 113 °С и 202 °С. Дальнейшее падение давления связано с образованием наночастиц серебра, которые катализируют реакцию окисления водорода.

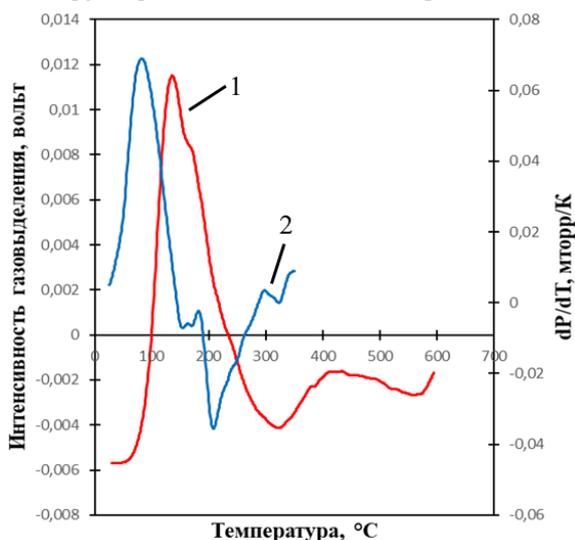


Рис. 1. Линии разложения HAuCl_4 : 1 – в вакууме; 2 – в среде водорода.

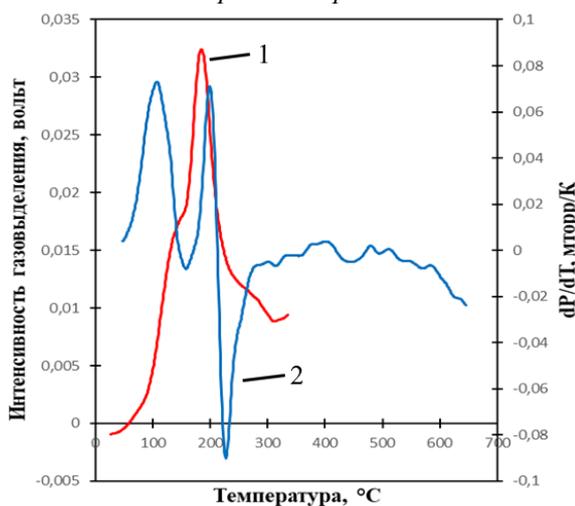


Рис. 2. Линии разложения AgNO_3 : 1 – в вакууме; 2 – в среде водорода.

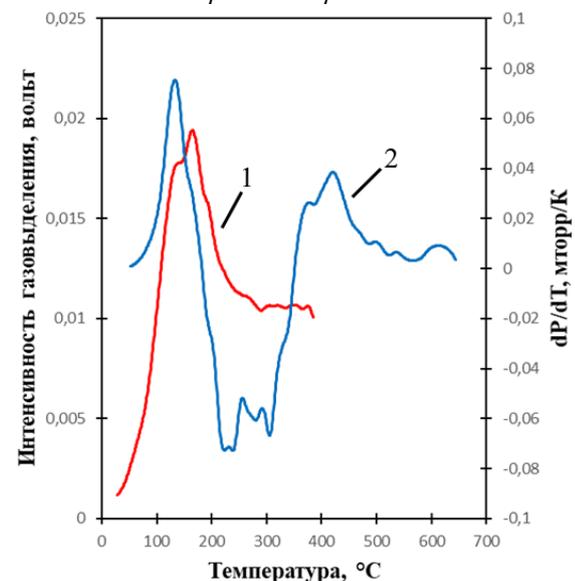


Рис. 3. Линии разложения Au@Ag : 1 – в вакууме; 2 – в среде водорода.

На рисунке 3 приведено сравнение профилей термического разложения для Au@Ag в вакууме и среде водорода. На линии, относящейся к образцу в вакууме, наблюдается два пика – пик дегазации на 133 °С и пик разложения на 168 °С. Профиль в среде водорода имеет пики разложения на 136 и 430 °С. Последний пик соответствует литературным данным, свидетельствующим о восстановлении хлорида серебра.

Смещение пиков также наблюдается на рисунке 4 для Ag@Au . Термическое разложение в среде водорода (122 °С) происходит раньше, чем в вакууме (184 °С). Последний пик 450 °С соответствует литературным данным, свидетельствующим о восстановлении хлорида серебра.

Наименьшее влияние среда водорода оказала на профиль разложения образца AuAg (рисунок 5). В этом случае и в вакууме, и в водороде наблюдается один основной пик на 208 °С и небольшой пик около 100 °С, связанный с дегазацией носителя. Различия в профилях появляются выше 250 °С.

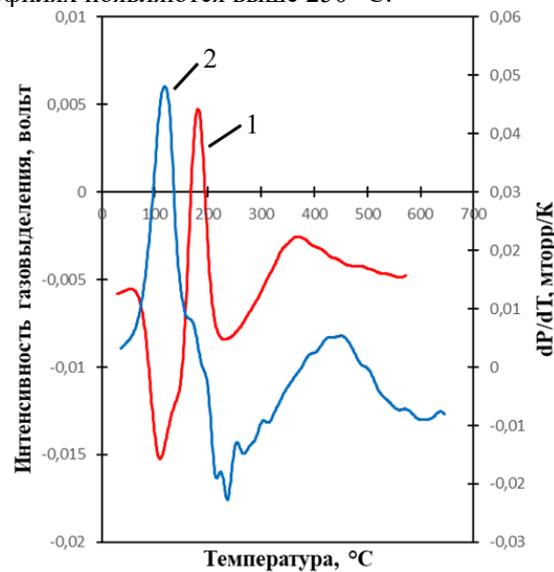


Рис. 4. Линии разложения Ag@Au : 1 – в вакууме; 2 – в среде водорода.

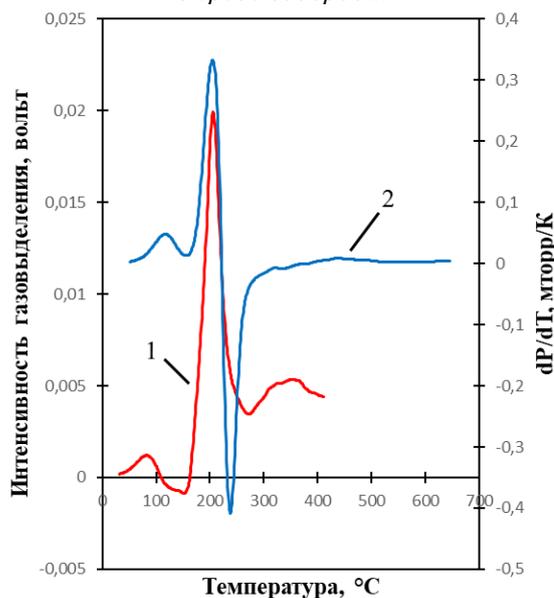


Рис. 5. Линии разложения AuAg : 1 – в вакууме; 2 – в среде водорода.

Заключение

В результате проведенных экспериментов можно сделать вывод, что наличие среды водорода приводит к снижению температуры разложения, и этот эффект различен для систем, полученных разными способами нанесения. Так, у образцов Au и Ag снизилась температура первого пика, в то время как температура второго почти не изменилась. У образца Au@Ag процесс разложения в водороде протекает в одну стадию, в отличие от разложения в вакууме. У образца Ag@Au процесс разложения в водороде протекает при более низкой температуре, чем в вакууме. Помимо прочего, при разложении в водороде образцов структуры «ядро-оболочка» Au@Ag и Ag@Au появился высокотемпературный пик 430-460 °С, соответствующий восстановлению хлорида серебра. На образец совместного нанесения

наличие водорода практически не повлияло, хотя и в этом случае наблюдаются различия в профилях разложения.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

The work is performed in the framework of the development program "Priority-2030" of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.

Список литературы

1. Boeva O.A., Kudinova E.S., Vorakso I.A., Zhavoronkova K.N., Antonov A.Yu. Bimetallic gold-copper nanoparticles in the catalytic reaction of deuterium-hydrogen exchange: A synergistic effect. // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. Vol. 148. P. 4759-4765.

УДК 541.15

Магомедов Г.Ю., Антропова И.Г., Магомедбеков Э.П.

Исследование антиоксидантной активности экстракта *ledum palustre*/наночастицы селена

Магомедов Газимагомед Юсупович - аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; gazim1999@gmail.com;

Антропова Ирина Геннадьевна- кандидат химических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии, директор Института материалов современной энергетики и нанотехнологий;

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9

В статье изучены антиоксидантные свойства с использованием экстракта багульника болотного в сочетании с наночастицами селена, синтезированными методом зелёного синтеза. Показано, что экстракт багульника обладает высокими антиоксидантными свойствами благодаря содержанию биологически активных веществ; образование наночастиц селена значительно усиливает антиоксидантную активность, подавляя образование пероксида водорода. Результаты демонстрируют перспективность использования наночастиц селена для повышения биодоступности и эффективности природных радиопротекторов, что может быть полезно для разработки новых средств защиты от ионизирующего облучения.

Ключевые слова: антиоксидантная активность, багульник болотный, наночастицы селена, активные формы кислорода, ионизирующее излучение

Investigation of the antioxidant activity extract of *ledum palustre*/selenium nanoparticles

Magomedov G.Y., Antropova I.G., Magomedbekov E.P.

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

The article studies the antioxidant properties using the extract of marsh in combination with selenium nanoparticles synthesized by the green synthesis method. It has been shown that the extract of bagulica has high antioxidant properties due to the content of biologically active substances; the formation of selenium nanoparticles significantly enhances antioxidant activity, suppressing the formation of hydrogen peroxide. The results demonstrate the prospects of using selenium nanoparticles to increase the bioavailability and effectiveness of natural radioprotectors, which may be useful for the development of new means of protection against ionizing radiation.

Keywords: antioxidant activity, Ledum palustre, selenium nanoparticles, reactive oxygen species, ionizing radiation

Введение

Радиационное воздействие остаётся одной из главных проблем современной медицины и промышленности. Использование ионизирующего излучения, необходимое для многих технологических и медицинских процессов, сопряжено с серьёзными рисками для здоровья. Воздействие ионизирующего излучения приводит к значительным повреждениям клеток и тканей. Окислительный стресс, вызванный избыточным образованием свободных радикалов и активных форм кислорода (АФК), играет ключевую роль в этих процессах. Одним из перспективных подходов к снижению вредного воздействия радиации является использование радиопротекторов – веществ, способных защищать клетки от повреждений, вызванных ионизирующим излучением. В то время как синтетические радиопротекторы обладают высокой эффективностью, их использование сопровождается значительными побочными эффектами и токсичностью. В связи с этим, большое внимание уделяется поиску природных антиоксидантов, которые могут предложить эффективную и безопасную защиту от радиации. Лекарственные растения, такие как багульник болотный (*Ledum palustre*), давно используются в медицине благодаря своим противовоспалительным, антимикробным и антиоксидантным свойствам.

Экстракты багульника содержат множество биологически активных веществ, включая фенольные соединения (кумарины, флавоноиды и др.), которые обладают антиоксидантными свойствами и способны нейтрализовать свободные радикалы [1].

Одним из важнейших ограничений, препятствующих клиническому использованию лекарственных растений в качестве радиозащитных средств, связана с необходимостью их применения в высоких концентрациях для достижения эффективного радиозащитного эффекта. Во многих доклинических исследованиях природные соединения продемонстрировали существенные радиозащитные эффекты. Однако они часто наблюдаются при концентрациях в несколько сотен мкг/мл, что может оказаться небезопасным в клинических условиях [2]. Применение таких концентраций может существенно превысить безопасные уровни для человека, что сопряжено с риском токсичности и развитием неблагоприятных побочных эффектов. Поэтому исследования должны быть сосредоточены на стратегиях повышения биодоступности природных радиопротекторов и оптимизации их терапевтического индекса. Последние достижения в области нанотехнологий открывают новые возможности для усиления антиоксидантной активности лекарственных

растений [3]. Наночастицы, такие как наночастицы селена, обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые позволяют им эффективно взаимодействовать со свободными радикалами и защищать клетки от окислительного стресса. Селен является важным микроэлементом, необходимым для функционирования антиоксидантной системы организма, и входит в состав ключевых антиоксидантных ферментов, таких как глутатионпероксидаза. В работе поставлена цель в оценке антиоксидантной активности системы экстракт багульника болотного/наночастицы селена, а также изменение радиационно-химического выхода образования пероксида водорода в присутствии и отсутствие систем состава экстракт багульника болотного/наночастицы селена.

Экспериментальная часть

В качестве образцов исследования применяли багульник болотный (б.б.) фирмы «Красногорсклексредства», селенит натрия Na_2SeO_3 фирмы «РусХим», ионол (бутилгидрокситолуол) фирмы «Sigma Aldrich», вода деионизованная, очищенная с помощью фильтров *Millipore*. Для приготовления экстракта багульника болотного взвешивают и измельчают навеску массой 0,5 г, растворяют в дистиллированной воде в объеме 50 мл, тщательно перемешивают, троекратно нагревают на водяной бане в течение 30 мин и отфильтровывают с помощью бумажного складчатого фильтра. Синтез наночастиц селена осуществлен при смешивании 6 мл водного раствора багульника болотного с 2 мл 10 ммоль/л водного раствора Na_2SeO_3 ([б.б./ H_2O /НЧ-Se]).

Облучение растворов рентгенолучами проведено на рентгеновской установке, высоковольтный источник питания Spellman, мощность поглощенной дозы по дозиметру Фрикке равна 3 Гр/с при рабочих параметрах 50 мА, 40 кВ [4]. Спектры оптического поглощения зарегистрированы на спектрофотометре СФ-2000 при длине оптического пути 1 см в кварцевых кюветках. СЭМ анализ проведен на приборе Vega3 Tescan. Определение концентрации пероксида водорода после облучения растворов проведен йодометрически [4].

Результаты и их обсуждение

Методом “зелёного” синтеза получены наночастицы селена (НЧ-Se) за счет биологически активных веществ экстракта водного раствора багульника болотного, было установлено, что раствор изменял окраску под воздействием дневного рассеянного света с светло-желтого окраса на красный. Это явление связано с образованием наночастиц, которые влияют на цвет раствора за счёт эффекта рассеяния света. Интенсивность рассеяния и, соответственно, изменение окраски раствора зависят от размеров и формы наночастиц. Увеличение размеров или концентрации наночастиц приводит к более интенсивному рассеянию света, что вызывает затемнение раствора.

Для получения подробной информации о размере и распределении частиц, раствор был исследован с использованием сканирующей электронной

микроскопии (СЭМ). Анализ микрофотографий показал, что золь состоит из наночастиц селена размером менее 50 нм.

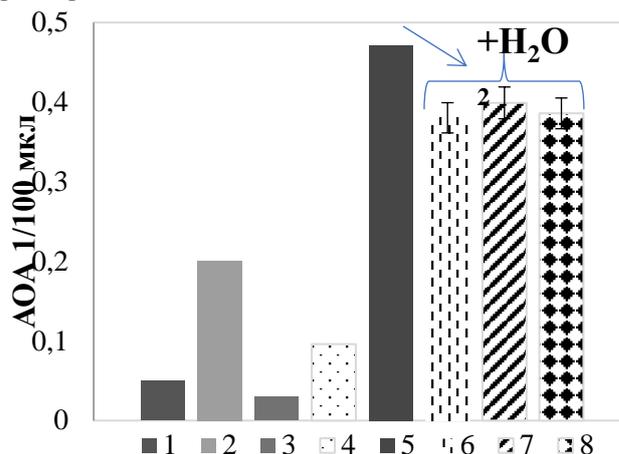


Рис. 1. Оценка влияния аликвоты исследуемого объекта на величину антиоксидантной активности по бромной реакции. Детектирование 100 мг. 1 – этанольный раствор ионола 0,5 мМ, 2 – водный экстракт багульника болотного (б.б) 1:100, 3 – б.б./ H_2O /НЧ-Ag, полученный под действием дневного рассеянного видимого света, при использовании 2,5 мл водного экстракта бб 1:100 и 47,5 мл водного раствора AgNO_3 1 мМ, 4 – Na_2SeO_3 10 мМ 6 мл и 2 мл H_2O , 4 – [б.б./ H_2O /НЧ-Se] 5 – [б.б./ H_2O /НЧ-Se]+100 мкл H_2O_2 , 6 – [б.б./ H_2O /НЧ-Se]+200 мкл H_2O_2 , 7 – [б.б./ H_2O /НЧ-Se]+300 мкл H_2O_2

Методом кулонометрии по бромной реакции оценена антиоксидантная активность (АОА) экстракта багульника болотного равная $0,2 \frac{\text{ммоль}}{100 \text{ мкл}}$, проявляет антиоксидантные свойства из-за биологически активных веществ, которые способны эффективно нейтрализовать свободные радикалы, предотвращая окислительное повреждение клеток (рис. 1) [4]. Формирование наночастиц серебра при использовании экстракта багульника болотного методом “зелёного” синтеза приводит к снижению его антиоксидантной активности. Это явление объясняется тем, что биологически активные вещества экстракта участвуют в восстановлении ионов серебра, что уменьшает их доступность для нейтрализации свободных радикалов. Также видно, что селенит натрия не проявляет антиоксидантных свойств (№4, рис. 1), в отличие от наночастиц селена (№5, рис. 1). Экстракт багульника болотного с добавлением наночастиц селена показывает значительное увеличение антиоксидантной активности. В частности, наблюдается повышение АОА в 2,3 раза по сравнению с экстрактом без наночастиц селена. Это усиление объясняется синергетическим эффектом между биологически активными веществами экстракта и наночастицами селена, что приводит к более эффективной нейтрализации свободных радикалов. При добавлении 100 мкл пероксида водорода (H_2O_2) в

раствор багульника болотного с наночастицами селена наблюдается снижение антиоксидантной активности на 20%. H_2O_2 является сильным окислителем, способствующим образованию свободных радикалов, что требует дополнительных антиоксидантных свойств для их нейтрализации.

Воздействие ионизирующего излучения на водные растворы приводит к образованию H_2O_2 , которую можно оценить методом йодометрии (рис.2) [4].

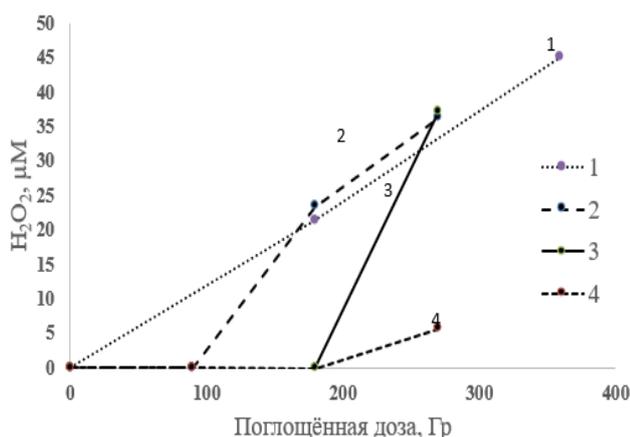


Рис. 2. Концентрация пероксида водорода в системе [б.б/ H_2O /НЧ-Se] в зависимости от поглощенной дозы для следующих образцов: 1 – H_2O (образец №1- контроль), 2 – 0,5 мл [б.б/ H_2O /НЧ-Se] (образец №2), 3 – 1 мл [б.б/ H_2O /НЧ-Se] (образец №3), 4 – 1,5 мл [б.б/ H_2O /НЧ-Se] (образец №4).

Таблица 1. Определение пероксида водорода

№ образца	Зона ингибирования пероксида водорода (индукционный период), Гр	$G_{H_2O_2}$, $\frac{\text{молекул}}{100 \text{ эВ}}$
1	0	$0,93 \pm 0,003$
2	>60	$1,90 \pm 0,002$ (60-180 Гр)
3	>180	$3,90 \pm 0,003$ (180-270 Гр)
4	>180	$0,60 \pm 0,004$ (180-270 Гр)

В работе радиационно-химический выход пероксида водорода (G) рассчитан по формуле (1) [4]:

$$G = \frac{c}{D} \cdot 9,65 \cdot 10^6, \quad (1)$$

где c – концентрация, моль/л, D – мощность поглощённой дозы, Гр.

Показано, что [б.б/ H_2O /НЧ-Se] значительно подавляет образование пероксида водорода (таблица

1). Это связано с высокой антиоксидантной полученного раствора. Наночастицы селена и биологически активные вещества эффективно взаимодействуют со свободными радикалами и перекисными соединениями, предотвращая их накопление. Увеличение содержания раствора экстракта багульника болотного с наночастицами селена приводит к повышению антирадикальных свойств и более эффективному подавлению перекиси водорода. Это свидетельствует о том, что наночастицы селена играют ключевую роль в усилении антиоксидантной активности. Облучение раствора объемом 1,5 мл до дозы 180 Гр в присутствии наночастиц селена показало, что пероксид водорода не образуется. Этот результат демонстрирует способность НЧ-Se эффективно предотвращать образование активных форм кислорода, даже при $D > 180$ Гр.

Заключение

При исследовании антиоксидантной активности было выяснено, что наночастицы селена, полученные методом “зелёного” синтеза, усиливают антиоксидантные свойства лекарственного растения багульника болотного в 2,3 раза. Формирование наночастиц подтверждено СЭМ анализом. Таким образом, использование наночастиц селена является перспективным подходом для улучшения свойств природных антиоксидантов. Это поможет значительно повысить биодоступность и эффективность природных радиопротекторов, что открывает новые возможности для их применения в ядерной медицине.

Список литературы

1. Антропова И.Г., Николаева В.В., Пхйю Мьинт У, Фенин А.А. Радиолит водно-органических экстрактов багульника болотного и донника лекарственного // Актуальные проблемы химии высоких энергий: сб. тез. докл. V Всероссийской конф. Москва, 23-24 окт. 2012. – Москва, 2012. С. 189-189
2. Zhang Y., Huang Y., Li Z., Wu H., Zou B., Xu Y. Exploring Natural Products as Radioprotective Agents for Cancer Therapy: Mechanisms, Challenges, and Opportunities // Cancers. 2023. Т. 15, № 14. С. 3585.
3. Nosrati H., Danafar H., Rezaeejam H., Gholipour N., Rahimi-Nasrabadi M. Evaluation radioprotective effect of curcumin conjugated albumin nanoparticles // Bioorganic Chemistry. 2020. Т. 100. С. 103891.
4. Фенин А. А., Антропова И. Г., Горностаева С. В. Практикум по радиационной химии. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. - 64 с.

УДК 66.021.3

Мосеева В.С., Становова М.И., Игнашенкова А.О., Букин А.Н.

Сравнение методов травления медной насадки

Мосеева Валерия Сергеевна – к.т.н., ведущий инженер;

Становова Мария Ильинична – студент 5 курса;

Игнашенкова Алина Олеговна – студент 4 курса;

Букин Алексей Николаевич – к.т.н., доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики.

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

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

В данной статье рассматриваются различные методы травления медной насадки, предназначенной для использования в разделительных колоннах, с целью улучшения её тепло- и массообменных характеристик. Проведен сравнительный анализ эффективности обработки медной насадки с использованием нескольких травильных растворов, включая хлорид железа ($FeCl_3$), азотную кислоту (HNO_3), раствор ЭКОМЕТ, а также методику, используемую фирмой Sulzer. Оценка эффективности проводилась по таким параметрам, как удельная статическая задержка и толщина пленки задержки.

Ключевые слова: медная насадка, методы травления, статическая задержка

Comparison of Copper Packing Etching Methods

Moseeva V.S., Stanovova M.I., Ignashenkova A.O., Bukin A.N.

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

This article discusses various methods of etching copper packing intended for use in distillation columns to enhance their heat and mass transfer characteristics. A comparative analysis of the effectiveness of copper packing treatment using several etching solutions, including ferric chloride ($FeCl_3$), nitric acid (HNO_3), the ECOMET solution, and the method used by the Sulzer company, was conducted. The effectiveness was evaluated based on parameters such as specific static hold-up and film thickness of the hold-up.

Key words: copper packing, etching methods, static hold-up

Введение

Насадочные контактные элементы являются ключевым компонентом разделительных колонн и предназначены для интенсификации процессов тепло- и массообмена. Эффективность работы насадки зависит от способа ее предварительной подготовки, включая различного рода операции: обезжиривание, травление или модификация гидрофобными или гидрофильными реагентами. В настоящей работе основным вниманием уделено травлению медной насадки и сравнению полученных результатов с промышленными образцами.

Под травлением меди понимается управляемое удаление поверхностного слоя, состоящего из оксидов меди (CuO , Cu_2O) с последующим образованием нового приповерхностного слоя с заданной микроструктурой и составом. В литературе встречаются следующие способы травления медной насадки: предварительное обезжиривание в соляной кислоте с последующим травлением в растворе гидроксида натрия и персульфата натрия [1]; в статье [2] использовался метод щелочного эрозийного окисления меди в растворе гидроксида натрия и персульфата аммония; в работе [3] насадку предварительно продували паровоздушной газовой смесью, а затем погружали в раствор $NaOH$.

Методическая часть

Для обработки медной насадки использовали следующие реактивы и составы:

1. Обезжиривание проводили путем кипячения в водном растворе, содержащем 3 г ПАВ и 5,5 г лимонной кислоты на 1 мл растворителя;

2. Травление меди в растворе хлорида железа при комнатной температуре и времени выдержки 10 минут;

3. Травление раствором азотной кислоты (15%) при времени выдержки до 10 минут;

4. Окисление медной насадки на воздухе при температуре $600^\circ C$ и времени выдержки до 30 минут;

Эффективность травления насадки определяли по величине статической задержки, измеренной весовым методом. Под статической задержкой понимали количество воды, удерживаемой на сухой насадке после ее полного затопления и последующего дренажа жидкости. Для измерения микроструктуры поверхности обработанной меди использовали сканирующий зондовый микроскоп НАНОЭДЮКАТОР II, разработанный специально для учебно-научных целей компанией «НТ-МДТ». Обработка изображений осуществлялась в программе «Nova PX».

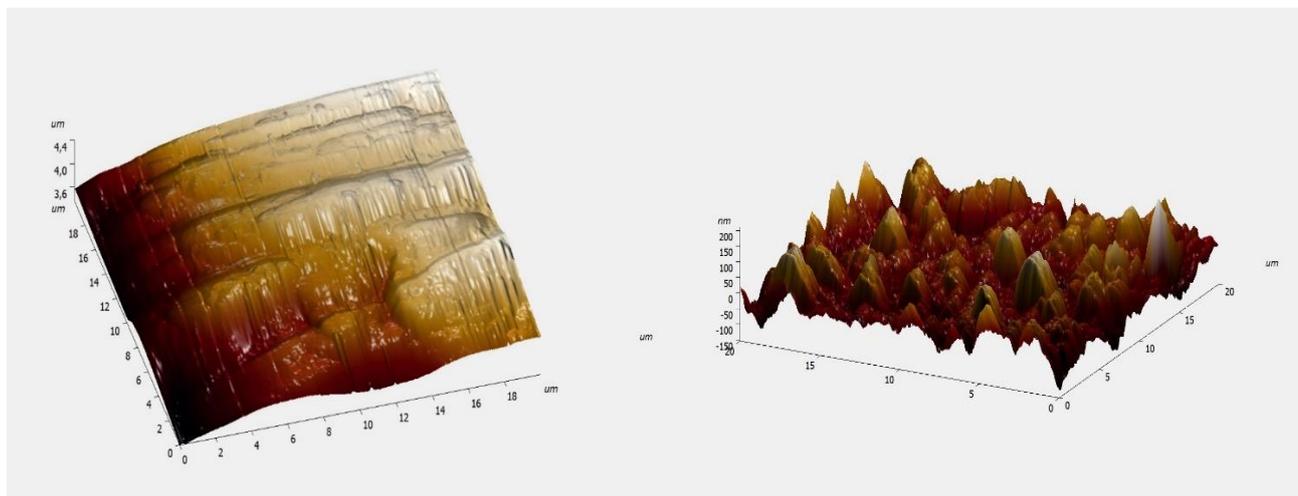
Экспериментальная часть

В результате взаимодействия меди с травильным раствором происходит удаление части материала с поверхности насадки, что видоизменяет структуру поверхности:

1. Увеличивается удельная поверхность насадки, за счет образования микро- и наноструктур на поверхности насадки;

2. Изменяются физические свойства поверхности, например, возрастают адгезия и удерживающая способность.

Для сравнения на рисунке 1 приведено изображение поверхности исходной медной насадки и поверхности, насадки, обработанной раствором хлорида железа $FeCl_3$.



А

Б

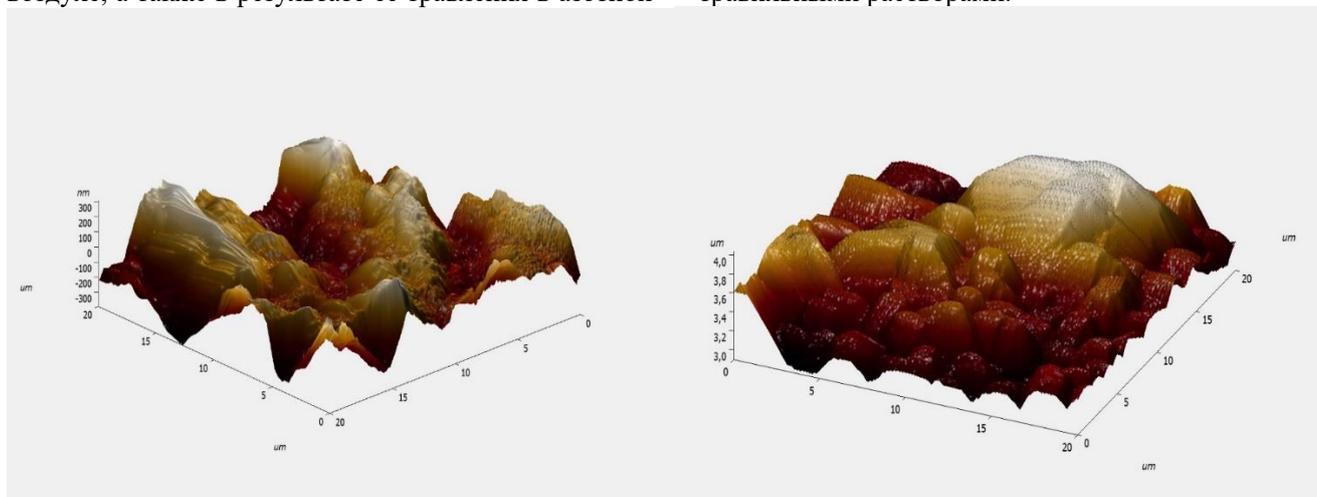
Рисунок 1 – Поверхность медной насадки (А – необработанная насадка, Б – поверхность насадки после травления в растворе хлорида железа)

Из представленных на рисунке 1 данных видно, что поверхность исходной насадки является гладкой и однородной. На поверхности насадки видны следы изготовления пластины в результате ее проката. После обработки меди в хлориде железа на поверхности видны игольчатые образования. Поверхность выглядит более шероховатой и неоднородной по сравнению с исходной. Высота выступов на поверхности достигает 200-250 нм.

При высокотемпературном отжиге меди на воздухе, а также в результате ее травления в азотной

кислоте высота выступов на поверхности заметно возрастает (до 400-600 нм), однако, пропадает микроструктура, что может оказать негативное влияние на гидродинамические характеристики насадки.

В таблице 1 представлены результаты, которые позволяют оценить качество обработки на основании таких параметров, как статическая задержка и толщина пленки задержки. Кроме того, в таблице приведено сравнение с промышленными травильными растворами.



А

Б

Рисунок 2 – Поверхность медной насадки (А – травление в 15% азотной кислоте, Б – высокотемпературный отжиг на воздухе)

Таблица 1. Оценка эффективности обработки медной насадки различными травильными растворами

№	Способ обработки	Тип насадки	Удельная поверхность насадки	Статическая задержка, об. %	Толщина пленки задержки, мкм
1	Исходная насадка	СПН 3*3*0,2	2580	2.5	9.7
2	Обезжиренная	СПН 3*3*0,2	2580	2.75	10.7
3	Травление в растворе FeCl ₃	СПН 3*3*0,2	2580	12.9	49.8
4	Травление в растворе HNO ₃	СПН 3*3*0,2	2580	2.6	10.1
5	Отжиг на воздухе	СПН 3*3*0,2	2580	5.85	22.7
6	Травление раствором ЭКОМЕТ	СПН 2*2*0,2	3500	5	14.3
7	По методике Sulzer	Sulzer CY 750	750	2.2	29.3

Методика травления меди, разработанная фирмой Sulzer, показала наилучшие результаты по толщине статической задержки, а также по стабильности и воспроизводимости данных. Травление в растворе FeCl_3 дает высокие значения задержки, но покрытие нестабильно и подвержено вымыванию. После нескольких циклов ультразвуковой обработки задержка снижается до 4,9-5%. Отжиг медной насадки на воздухе увеличивает ее статическую задержку, но приводит к образованию на поверхности насадки непрочных чешуек. После выдержки такой насадки в ультразвуковой ванне, величина статической задержки снизилась до 5%. Травление меди раствором ЭКОМЕТ не обеспечивает равномерного травления всей поверхности насадки. Обезжиривание в растворе ПАВ или разбавленной HNO_3 незначительно изменяют исходные параметры медной насадки.

Заключение

Проведенные исследования и сравнительный анализ методов травления медной насадки выявили существенные различия в эффективности выбранных травильных растворов. Агрессивные методы травления, такие как использование азотной кислоты и высокотемпературный отжиг на воздухе, вызывают модификацию не только поверхностного слоя меди, но и подповерхностных слоев. Это приводит к образованию неоднородной поверхности без значительного микрорельефа. Промышленный травильный раствор ЭКОМЕТ увеличивает удельную поверхность насадки, однако не обеспечивает равномерного травления всей поверхности. Наиболее перспективные результаты были получены при использовании хлорида железа, который демонстрировал высокие показатели статической задержки и толщины пленки. Тем не менее, данное покрытие оказалось нестабильным и подверженным вымыванию, что снижает его долгосрочную эффективность.

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- Методика Sulzer показала наилучшие результаты по толщине статической задержки и стабильности покрытия, делая этот метод предпочтительным для применения в разделительных колоннах.
- Травление в растворе FeCl_3 обеспечивает высокую начальную эффективность, однако, нестабильность покрытия ограничивает его применение.
- Высокотемпературный отжиг и агрессивные кислоты модифицируют подповерхностные слои меди, создавая неоднородную поверхность без значительного улучшения микрорельефа.
- Раствор ЭКОМЕТ увеличивает удельную поверхность, но требует дальнейших доработок для обеспечения равномерного травления.

Таким образом, методика Sulzer является наиболее перспективной для использования в промышленности, несмотря на её высокую стоимость.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030».

Список литературы

1. Zhang Z. et al. Effect of hydrophilic properties of packings on mass transfer performance of water distillation // Chemical Engineering Science. 2023. V. 269. P. 118486.
2. Gao X. et al. Hydrophilic modification of packings for water distillation and its mass transfer performance // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. 2020. V. 157. P. 108130.
3. Chuang K. T., Miller A. I. Performance of packings for water distillation // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 1988. V. 66. №. 3. P. 377-381.

УДК 621.039.542.342:621.039.543.45

Мяло И.С., Давыдов А.В., Чижевская С.В., Жуков А.В.

Синтез пористых урановых микросфер для трансмутации минорных актиноидов

Мяло Ирина Сергеевна^{1,2}, студент 6 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; scroks@mail.ru

Давыдов Андрей Владимирович², начальник отдела технологий топлива для быстрых и газовых реакторов; Чижевская Светлана Владимировна¹, д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Жуков Александр Васильевич¹, к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9

² Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), Россия, Москва, 123098, ул. Рогова, д. 5А

Из урановых микросфер, полученных методом внутреннего гелирования, синтезированы образцы различного химического состава, изучена их устойчивость в растворах азотной кислоты. Подобраны оптимальные условия инфильтрации раствором имитатора америция и последующей термообработки микросфер.

Ключевые слова: урановые микросферы, трансмутация, америций, золь-гель

SYNTHESIS OF POROUS URANIUM MICROSPHERES FOR TRANSMUTATION OF MINOR ACTINIDES

Myalo I.S.^{1,2}, Davydov A.V.², Chizhevskaya S.V.¹, Zhukov A.V.¹

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

² A.A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute for Inorganic Materials (VNIINM) Moscow, Russia

Samples of various chemical compositions were synthesized from uranium microspheres obtained by internal gelation, and their stability in nitric acid solutions was studied. Optimal conditions for infiltration with an americium simulator solution and subsequent heat treatment of the microspheres were selected.

Keywords: uranium microspheres, transmutation, americium, sol-gel

Введение

Актуальной проблемой современной ядерной энергетики является снижение экологической нагрузки на окружающую среду. Основную опасность при обращении с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) представляют «минорные» актиноиды (МА), обладающие высокой радиоактивностью и токсичностью – нептуний, америций, кюрий. Возможным вариантом решения проблемы может быть трансмутация МА при облучении в ядерных реакторах авэлов с образованием короткоживущих изотопов, не требующих длительного хранения.

Анализ литературы свидетельствует о том, что включение америция в состав пористых урановых микросфер (пропитка раствором и последующая термообработка) предотвращает образование пыли, снижает концентрацию жидких отходов, содержащих МА, сводит к минимуму контакт человека с радиоактивными материалами [1].

Поскольку наиболее близким к америцию как по поведению в водных растворах (одинаковые степени окисления, небольшое различие в ионных радиусах), так и при термоллизе соединений (с учетом среды – MeO_2 или Me_2O_3), одинаковая кристаллическая структура диоксидов и близкие параметры решетки), является церий, он был выбран в качестве имитатора америция [2].

Целью работы являлось установление возможности синтеза методом внутреннего гелирования урановых пористых матриц и разработка алгоритма изготовления (с использованием Се(III) в качестве имитатора америция) на их основе материала для трансмутации минорных актиноидов.

Экспериментальная часть

Синтез микросфер. Пористые урановые микросферы получали методом внутреннего гелирования (диспергирование предварительно охлажденного раствора нитрата уранила с добавками «доноров» аммиака в перхлорэтилен) [3]. После разделения фаз декантацией микросферы промывали дистиллированной водой для удаления остатков маточного раствора и разрушившихся микросфер и сушили в муфельной печи до постоянной массы. Для получения образцов различного химического состава микросферы после сушки подвергали термической обработке в воздушной и в восстановительной среде в предварительно подобранном температурном режиме (скорость нагрева, температура, длительность изотермической выдержки). Для установления химической устойчивости синтезированных образцов их представительные пробы (5-10 г) помещали в слабокислый (0,25-1,5М) раствор азотной кислоты и выдерживали заданное время (до исчезновения пузырьков), перемешивая вручную.

Массовую долю растворившихся микросфер ω рассчитывали по уравнению 1:

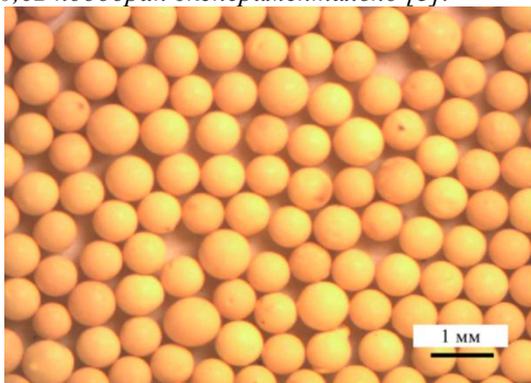
$$\omega = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \% \quad (1),$$

где m_0 и m_1 – масса микросфер до и после выдержки в растворе кислоты, г.

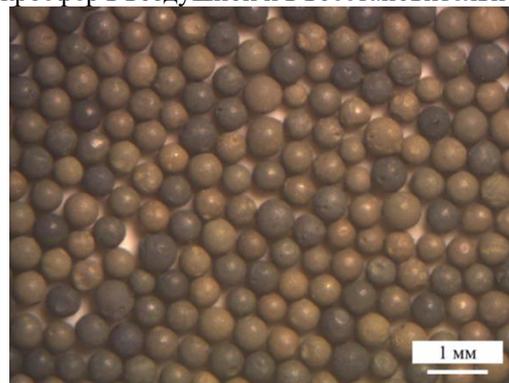
Геометрическую плотность образцов после термообработки (плотность без учета их внутренней структуры и пористости) рассчитывали по уравнению 2 [3]:

$$\rho_g = \frac{\rho_b}{0,62} \cdot \frac{r}{\text{см}^3} \quad (2),$$

где ρ_g и ρ_b – геометрическая и насыпная плотность микросфер, г/см³. Коэффициент пересчета 0,62 подобран экспериментально [3].



а



б

Рис.1. Внешний вид образцов № 1 (а) и № 9(б)

Таблица 1. Условия термообработки образцов

№	Среда термообработки	Температура, °С	Длительность изотермической выдержки, мин	Химический состав образцов
1	воздух	200	120	(NH ₄) ₂ U ₂ O ₇ + комплексы урана с ГМТА и карбамидом
2		350	150	UO ₃ + (NH ₄) ₂ U ₂ O ₇
3		530		UO ₃
4		800	100	U ₃ O ₈
5		1000		
6	аргон-водород	700	100	UO _{2+x}
7		950		
8		700	100	UO _{2-x}
9		950		

Различия в составе образцов №6,7 и 8,9 обусловлены условиями их хранения после получения (№ 6,7 хранили в вакуумном эксикаторе, №8,9 – в сосуде, заполненном аргон-водородной смесью, что исключило возможность их окисления).

Изучение химической устойчивости микросфер. С учетом сложности точного установления времени, необходимого для полного удаления воздуха, содержащегося внутри микросфер (визуально выделение пузырьков заканчивалось в течение 5 мин.), минимальное время пропитки образцов было увеличено до 7 мин.

Проведенные эксперименты показали, что наиболее устойчивым в выбранном интервале концентраций азотной кислоты является образец №9, химический состав которого отвечает достехиометрическому диоксиду урана (кислородный коэффициент, КК = 1,95). По данным

На рисунке 1 представлен внешний вид образцов №1 и №9 (составы представлены в табл. 1).

Содержание урана в синтезированных микросферах образца №1, рассчитанное по данным гравиметрического анализа, составило 72,8 мас. %. Полученное значение указывает на то, что помимо диураната аммония (NH₄)₂U₂O₇ (76,3 мас. % урана), в составе микросфер после сушки присутствуют неразложившиеся комплексы урана с ГМТА и карбамидом (табл. 1).

Термообработка микросфер. В таблице 1 представлен предполагаемый химический состав образцов в зависимости от условий термообработки микросфер в воздушной и в восстановительной среде.

РФА параметр решетки образца №9: $a = 5,4748 \pm 0,0005$. В образце в незначительном количестве обнаружена примесная фаза октаоксида триурана.

Инфильтрация пористых микросфер. Пропитку образца №9 растворами имитатора проводили раствором нитрата церия (Ce(NO₃)₃·6H₂O) с концентраций по Ce³⁺: 0,25, 0,5 и 1 моль/л. Использование более концентрированных растворов нецелесообразно из-за повышения тепловыделения вследствие радиоактивного распада америция. Гравиметрическим методом установлено, что максимальное количество церия, содержащееся в микросферах (степень пропитки) после сушки, достигает 15 мол. % (рис. 2).

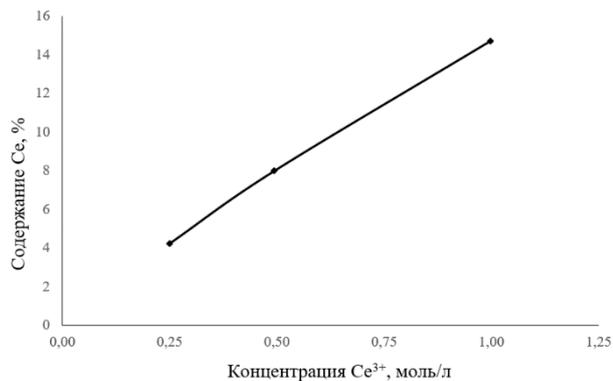


Рис. 2. Влияние концентрации раствора Ce^{3+} на содержание церия в микросферах образца №9

Линейный характер полученной зависимости говорит о том, что пропитка не сопровождается процессами ионного обмена. В пользу этого свидетельствуют результаты спектрофотометрического анализа растворов нитрата $Ce(III)$ до и после пропитки микросфер.

Незначительное изменение поглощения света, а, следовательно, и незначительное изменение концентрации в анализируемых растворах, позволяет использовать раствор для пропитки многократно.

Термообработка и характеристики микросфер после инфильтрации. Пропитанные раствором 0,5 моль/л $Ce(NO_3)_3$ микросферы (образец №9) с общей пористостью 79 % высушивали в муфельной печи (90 °С, воздушная атмосфера). После этого образец подвергли термообработке в аргон-водородной атмосфере сначала при 800 °С (для разложения нитрата церия в составе микросфер), а затем – при 1200-1400 °С (для достижения требуемой плотности и механической прочности).

С учетом содержания церия в образце после сушки 8 мол. %, предполагаемая формула образовавшегося соединения – $(U_{0,92}Ce_{0,08})O_2$. Теоретическая плотность материала такого состава, рассчитанная аддитивным методом, – 10,69 г/см³. В таблице 2 представлены характеристики материала, полученного при разных условиях термообработки.

Таблица 2. Влияние условий термообработки на характеристики продукта

Температура, °С	$\tau_{ив}$, МИН					Плотность от теоретической ($\tau_{ив} = 300$ мин), %
	50	100	150	200	300	
	ρ_g , г/см ³					
1200	-	5,79	-	6,04	6,11	57,2
1300	-	7,18	-	7,42	7,48	70,0
1350	9,72	-	10,05	-	10,06	94,1
1400	9,80	-	10,12	-	10,12	94,7

Наиболее высокая плотность продукта получена при температурах 1350 и 1400 °С (94,1 и 94,7 % соответственно). Так как различие в значениях не существенно, оптимальной принята температура 1350 °С. Термообработка при более низкой температуре не обеспечивает надлежащую плотность, что приведет к усадке при облучении. С учетом того, что геометрическая плотность керамического продукта при оптимальной температуре с увеличением $\tau_{ив}$ с 150 до 300 мин не изменяется (~10,05 г/см³), целесообразно проводить термообработку при меньшей длительности изотермической выдержки (150 мин).

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод внутреннего гелирования может быть использован для получения пористых урановых матриц как прекурсора материала для трансмутации минорных актинидов. Установлены оптимальные

условия термообработки микросфер перед инфильтрацией, изучена их химическая устойчивость в разбавленных растворах HNO_3 , обоснованы оптимальные условия термообработки микросфер, обеспечивающие получение материала с плотностью до 94,0 % от теоретической.

Список литературы

- Colak G., Leinders G., Delville R. et al. Infiltration of porous uranium oxide microspheres prepared by internal gelation // J. Nuclear Materials. 2022. V. 562. P. 153587.
- Химическая энциклопедия, в 5 ч. / Под ред. И.Л. Кнунянца. 2 ч. М: Советская энциклопедия, 1990. 671 с.
- Collins J.L., Hunt R.D., Del Cul G.D. et al. Production of depleted UO_2 kernels for the advanced gas-cooled reactor program for use in TRISO coating development. Oak Ridge National Lab (ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 2004. 43 p.

УДК 544.6.076.242

Нагорный С.В., Иванова Н.А., Синяков М.В., Иванов Б.В., Розенкевич М.Б.

Исследование рабочих параметров компримирования водорода из смесей на его основе в различных режимах функционирования электрохимического водородного насоса с протонообменной мембраной

Нагорный Серафим Владиславович – студент 5-го курса специалитет группы Ф – 52 кафедры технологии изотопов и водородной энергетики nagorny126@yandex.ru

Наталья Анатольевна Иванова – к.т.н., начальник лаборатории портативных топливных элементов НИЦ «Курчатовский институт»

Синяков Матвей Владимирович – аспирант кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, лаборант-исследователь, лаборатория портативных топливных элементов НИЦ «Курчатовский институт»

Борис Владимирович Иванов – научный сотрудник, Лаборатория прикладного и теоретического материаловедения, Институт ядерной физики г. Алматы

Михаил Борисович Розенкевич – д.х.н., профессор кафедры технологии изотопов и водородной энергетики ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Россия, Москва.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» Россия, Москва.

Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан 050032, ул. Ибрагимова, дом 1

В статье приведены результаты исследования параметров работы электрохимического водородного насоса (ЭВН) на основе протонообменной мембраны (ПОМ) при компримировании водорода из водородной смеси с примесью 4 об. % гелия. Получены экспериментальные зависимости скорости компримирования и плотности тока от давления для электрохимической ячейки ЭВН с ПОМ в проточном и стационарном режиме работы в анодной области, на основании которых сделан вывод о негативном влиянии примеси на производительность и эффективность компримирования водорода в ЭВН в стационарном режиме работы.

Ключевые слова: электрохимические устройства, электрохимический водородный насос, протонообменная мембрана, компримирование водорода, очистка водорода

Study of the operating parameters of hydrogen compression from mixtures based on it in various operating modes of an electrochemical hydrogen pump with a proton exchange membrane

Nagorny S.V.^{1,2}, Ivanova N.A.², Sinyakov M.V.^{1,2}, Ivanov B.V.², Rozenkevich M.B.¹.

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

²National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russian Federation

The article presents the results of a study of the operating parameters of an electrochemical hydrogen pump (EHP) based on a proton exchange membrane (PEM) when compressing a hydrogen mixture with a helium admixture with a concentration of 4 vol.%. Based on the presented data, it was concluded that helium admixture has a negative impact on the performance and efficiency of compression of EHP with PEM in stationary operating mode.

Key words: electrochemical devices, electrochemical hydrogen pump, proton exchange membrane, hydrogen compression technology, hydrogen purification technology

Введение

Мировые тенденции направлены на расширение производства и областей применения водорода. В 2023 году потребление водорода составило 95 млн. тонн [1]. Основными технологиями получения водорода является паровая конверсия природного газа и газификация угля, доля которых в общем мировом производстве водорода превышает 80 %. Водород, полученный из ископаемого топлива, характеризуется высоким содержанием примесей CO, CO₂, H₂S и др. и низкой себестоимостью (2 – 3 €/кг H₂) [2,3]. Однако к чистоте водорода, применяемого в отраслях электронной, металлообрабатывающей, стекольной промышленности и в качестве энергоносителя, предъявляются высокие требования. При использовании водорода в качестве топлива в транспорте на основе топливных элементов с протонообменной мембраной предъявляются требования к суммарному содержанию примесей не более 0.3 %, а содержание таких примесей, как CO, CO₂, CH₄ и общее содержание серы не должно превышать

0.2, 2, 100 и 0.004 ppm, соответственно, в соответствие с международным стандартном водородного топлива ISO 14687:2019. На сегодняшний день существует несколько технологий очистки, которые позволяют получать водород высокой чистоты: адсорбция при переменном давлении; криогенная дистилляция; технология мембранного разделения; металлогидридная технология; электрохимическое выделение водорода [4]. Кроме того, применение водорода в качестве энергоносителя или топлива для транспорта и хранения требует дополнительных стадий, направленных на повышение объёмной теплотворной способности, с целью снижения эксплуатационных затрат. Одним из возможным методом увеличения объёмной теплотворной способности является компримирование водорода до давления 100 МПа. На сегодняшний день существует 2 основных принципа сжатия водорода: механическое и немеханическое, характеристики которых более подробно описаны в литературном обзоре [5].

Электрохимический водородный насос (ЭВН) – электрохимическое устройство, которое позволяет проводить процессы очистки и компримирования водорода в одну стадию. ЭВН состоит из анодного/катодного электрода, электролита и биполярных пластин. Различают несколько видов электролитов: протонообменная мембрана (ПОМ) (рабочие температура до 110 °С), фосфорнокислый электролит (до 220 °С) и твердоокисный электролит (500 – 900 °С). Селективные механизмы транспорта протонов в электролите с анода на катод ЭВН позволяют добиться высокой чистоты получаемого водорода (более 99.99 %). Накопление водорода в катодной области позволяет одновременно с очисткой водородной смеси проводить процесс компримирования до давления практически 100 МПа [6].

Целью данной работы является исследование рабочих параметров работы ячейки ЭВН на основе ПОМ при компримировании смеси на основе водорода (с примесью 4 об. % гелия) в проточном и стационарном режиме, а также определение оптимального режима работы устройства.

Экспериментальная часть

В данной работе исследованы параметры работы электрохимической ячейки ЭВН на основе ПОМ. Методика сборки и спекания мембранно-электронного блока представлена в работе [7], методики экспериментов и характеристики стенда в работе [8].

Эксперименты проводились для двух режимов работы на аноде: проточном ($P_{\text{Анод}}=0.1$ МПа) и стационарном ($P_{\text{Анод}}=0.03; 0.05$ МПа). Максимальное давление в катодном пространстве составляло 1 МПа. Проточный режим характеризуется созданием избыточного потока над анодным пространством, в результате чего непрореагировавший водород и примесь гелия удаляется из анодного пространства; стационарный режим характеризуется постоянством давления в анодном пространстве, при этом поток водорода в анодное пространство определяется производительностью водородного насоса. В данном исследовании использован водород класса А с чистотой 99.99 % и газовая смесь водорода и гелия с концентрацией 4 об. %.

Исходя из представленных на рисунке 1 (а, б) данных, можно сделать вывод об отсутствии влияния примеси на эффективность компримирования для данного режима работы в пределах погрешности определения. ВАХ ЭВН для различного катодного давления (рисунок 1а) находятся на одной кривой в пределах погрешности измерения, что указывает на отсутствие влияния разности давлений между анодным и катодным пространством на активационные, омические и диффузионные потери водородного насоса. Однако на рисунке 1 (б) для области низких плотностей тока (0.2 и 0.3 В) наблюдается снижение скорости компримирования по мере увеличения катодного давления как для чистого водорода, так и для водородной смеси. Наблюдаемое снижение скорости компримирования происходит вследствие увеличения потока водорода через ПОМ из катодного в анодное

пространство (обратная диффузия водорода). Данный эффект возникает вследствие увеличения движущей силы процесса диффузии, в соответствии с законом Фика. Снижение скорости компримирования в области низких плотностей имеет более выраженную зависимость, вследствие приближения к равновесному состоянию потоков водорода на катод и анод. Таким образом, увеличение разницы давления между анодом и катодом приводит к увеличению потока обратной диффузии и снижению эффективности компримирования.

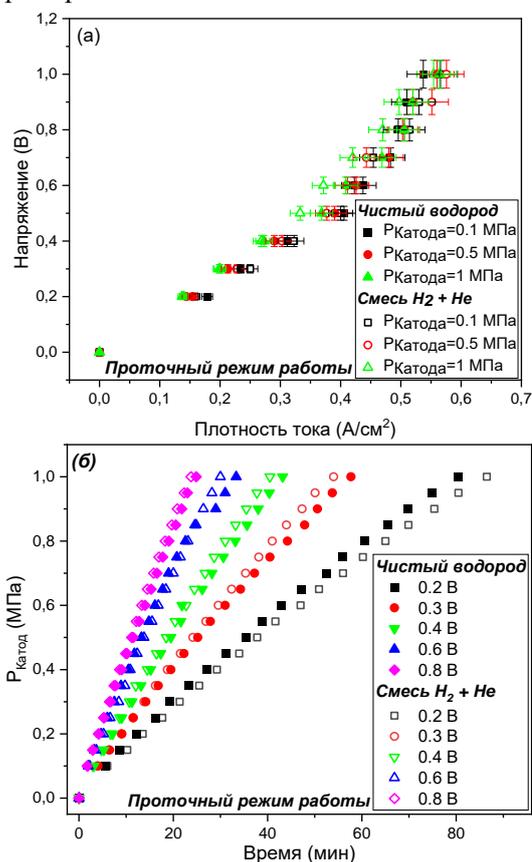


Рисунок 1. (а) Вольтамперная характеристика (ВАХ) ЭВН в проточном режиме (анод) компримирования водорода из водорода/ водородной смеси при различном катодном давлении; (б) сравнение скорости компримирования водорода из водорода/водородной смеси ЭВН в проточном (анод) режиме работы устройства.

Проточный режим компримирования (рисунок 1) позволяет избежать накопления гелия в анодном пространстве, вследствие постоянного отвода неиспользованной смеси, обогащенной примесью, однако снижает эффективность извлечения.

Анализируя данные, представленные на рисунке 2 (а), можно сделать вывод об идентичности скоростей компримирования чистого водорода в стационарном и проточном режиме работы устройства. Однако зависимости, полученные при компримировании водорода из водородной смеси с примесью 4 об. % гелия, показывают резкое снижение скорости компримирования в стационарном режиме на аноде. Данный эффект связан с падением плотности тока водородного насоса, как показано на рисунке 2 (б, в), что обусловлено накоплением примеси гелия в анодном

пространстве. Накопление гелия на аноде и отсутствие движения газовой смеси приводит к образованию диффузионного слоя, который препятствует свободной диффузии водорода к активным центрам электрокатализатора. В данном случае

производительность (плотность тока) ЭВН лимитирована диффузией водорода к активным центрам электрокатализатора сквозь диффузионный слой гелия.

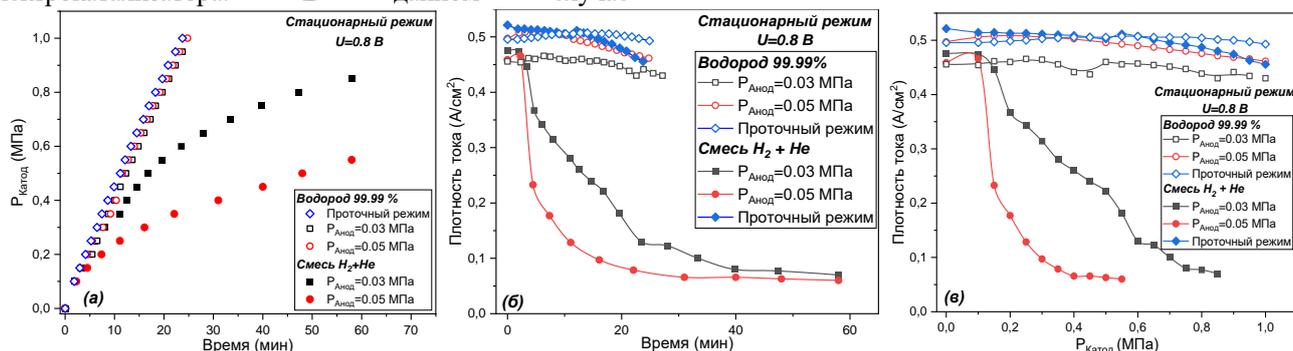


Рисунок 2. (а) график скорости компримирования водорода из водорода/водородной смеси в стационарном режиме (анод) работы ЭВН; (б) график зависимости плотности тока от времени достижения катодного давления 1 МПа; (в) график зависимости плотности тока ячейки от давления на катоде.

Увеличение анодного давления в стационарном режиме работы негативно сказывается на производительности ЭВН (рисунок 2). При анодном давлении 0.05 МПа кривая зависимости плотности тока от времени работы и катодного давления на рисунке 2 (б, в) выражена более резким падением плотности тока, чем кривая при анодном давлении 0.03 МПа. Данный эффект связан с большим парциальным давлением гелия при анодном давлении 0.05 МПа, чем при 0.03 МПа, что приводит к более интенсивному процессу образования и увеличения толщины диффузионного слоя.

Очистка водородной смеси в стационарном режиме работы на аноде неэффективна вследствие низкой производительности ЭВН, несмотря на возможность достичь высокой степени извлечения водорода из водородной смеси в данном режиме работы, что является важным параметром при эксплуатации ЭВН в коммерческих системах.

Заключение

В данной работе получены экспериментальные данные по компримированию водорода из водородной смеси в проточном и стационарном режиме работы ЭВН. Определено, что компримирование водорода в стационарном режиме работы ЭВН с использованием водородной смеси негативно сказывается на производительности сжатия водорода на катоде вследствие образования диффузионного слоя на аноде, состоящего из инерта и лимитирующего процессы диффузии водорода к активным центрам электрокатализатора. Увеличение парциального давления примеси приводит к интенсификации процесса образования диффузионного слоя, вследствие чего происходит ускорение снижения плотности тока. На основании экспериментальных данных о компримировании в проточном режиме работы водородного насоса сделан вывод об отсутствии влияния примеси на эффективность компримирования.

Оптимальным режимом работы для коммерческого применения ЭВН является стационарный режим работы с рециклом водородсодержащей смеси для избежания образования диффузионного слоя в стационарном

режиме работы в различных системах очистки и обеспечения максимальной эффективности извлечения водорода.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

1. Global Hydrogen Review 2023 – Analysis - IEA [Электронный ресурс]. URL: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023> (Дата обращения: 02.06.2024).
2. Proost J. Critical assessment of the production scale required for fossil parity of green electrolytic hydrogen // Int J Hydrogen Energy. Pergamon, 2020. Vol. 45, № 35. P. 17067–17075.
3. Farhana K., Shadate Faisal Mahamude A., Kadrigama K. Comparing hydrogen fuel cost of production from various sources - a competitive analysis // Energy Convers Manag. Pergamon, 2024. Vol. 302. P. 118088.
4. Du Z. et al. A Review of Hydrogen Purification Technologies for Fuel Cell Vehicles // Catalysts 2021, Vol. 11, Page 393. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 11, № 3. P. 393.
5. Rhandi M. et al. Electrochemical hydrogen compression and purification versus competing technologies: Part I. Pros and cons // Chinese Journal of Catalysis. Elsevier, 2020. Vol. 41, № 5. P. 756–769.
6. Bouwman P.J. et al. Electrochemical Hydrogen Compression // ECS Trans. IOP Publishing, 2014. Vol. 64, № 3. P. 1009.
7. Ivanov B. V. et al. Effect of hydrogen pressure on the electrochemical hydrogen pump performance // Proceedings of the 2023 5th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering, REEPE 2023. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2023.
8. Ivanov B. V. et al. Experimental study of the electrochemical hydrogen pump based on proton exchange membrane for the application in fusion fuel cycle // Process Safety and Environmental Protection. Elsevier, 2023. Vol. 180. P. 744–751.

УДК 621.039.7

Перова В.С., Родионова А.А., Власова И.Э., Белова К.Ю., Винокуров С.Е.

Сорбция Cs, Sr и Am на фазах, имитирующих минеральное заполнение трещин, при глубинном захоронении радиоактивных отходов

Перова Вера Сергеевна – студент; perova.perovsk2018@yandex.ru.

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

Родионова Анастасия Андреевна – к.х.н., младший научный сотрудник;

Белова Ксения Юрьевна – младший научный сотрудник;

Винокуров Сергей Евгеньевич – д.х.н., заместитель директора по научной работе;

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, д. 19, Москва, 119991, Россия.

Власова Ирина Энгельсовна – к.х.н., старший научный сотрудник;

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия.

В статье рассмотрены сорбционные свойства фаз, имитирующих минералы-заполнители трещин, найденных в образцах пород участка «Енисейский», по отношению к ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{243}Am в зависимости от pH модельных растворов подземных вод; для каждой минеральной фазы определены коэффициенты распределения (K_d , мл/г) соответствующих радионуклидов.

Ключевые слова: сорбция, радионуклиды, минералы-заполнители трещин, участок «Енисейский»

Sorption of Cs, Sr and Am on phases simulating the mineral fracture filling for deep disposal of radioactive waste

Perova V.S.¹, Rodionova A.A.², Vlasova I.E.³, Belova K.Yu.², Vinokurov S.E.²

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

² Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

The article discusses sorption behavior of phases simulating fracture filling minerals found in rock samples of the “Yeniseisky” site in relation to ^{137}Cs , ^{90}Sr and ^{243}Am depending on pH of model groundwater solutions; distribution coefficients (K_d , ml/g) of the corresponding radionuclides were determined for each mineral phase under study.

Key words: sorption, radionuclides, fracture filling minerals, «Yeniseisky» site

Введение

Для обеспечения безопасного развития атомной энергетики необходимо решить проблемы, связанные с обеспечением надежного, экологически безопасного захоронения радиоактивных отходов (РАО). Мировым сообществом признано, что наиболее эффективным способом изоляции отвержденных форм РАО является их захоронение в глубокие геологические формации. В настоящее время ведется активный поиск наиболее пригодных участков с разнообразной геологией (глины, кристаллические породы, солевые формации) для размещения РАО.

В Российской Федерации реализуется проект по устройству площадки захоронения РАО 1 и 2 классов на территории участка «Енисейский» Нижнеканского массива (НКМ) в Красноярском крае. Для обоснования безопасности хранилища предварительно создается подземная исследовательская лаборатория, в которой особое внимание будет уделено проведению геохимических исследований, в том числе миграции радионуклидов в крупных зонах трещиноватости [1].

Предполагается, что предпочтительными путями стока загрязненных радионуклидами подземных вод являются участки с высокой проницаемостью – трещиноватые зоны кристаллических пород [2]. Основным механизмом удержания радионуклидов при их миграции является сорбция на поверхности

минеральных зёрен трещин. Сорбционная способность раздробленных и цельных образцов пород из зон трещиноватости участка «Енисейский» была установлена по отношению к ряду радионуклидов в работах [2,3]. На основании данных по микрораспределению и параметров относительной эффективности сорбции радионуклидов на минералах цельного образца породы из скважины P11, относящегося к гидротермально измененным гнейсам с наличием кальцитовых прожилок, показано, что вторичный минерал хлорит играет важную роль в удержании Cs, Sr и Am [3].

Для установления возможных механизмов сорбции радионуклидов на основных минеральных фазах, являющихся заполнителями трещин, необходимо определение зависимости их сорбции от водородного показателя водных растворов. Цель данной работы заключалась в определении K_d (мл/г) ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{243}Am при различных значениях pH модельных растворов подземных вод на примере основных минералов-заполнителей трещин, идентифицированных ранее в образцах пород участка «Енисейский».

Экспериментальная часть

Сорбцию радионуклидов изучали на примере трёх природных образцов минеральных фаз: двух фаз,

относящихся к вторичным минералам группы хлоритов (слоистые алюмосиликаты), а также на фазе кальцита (CaCO_3). Выбор данных минералов обусловлен тем, что ранее они были найдены в образце породы из скважины P11 и являлись основными минералами-заполнителями трещин [3]. Идентификация исследуемых природных минералов группы хлоритов была проведена методом рентгенофазового анализа на дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония); полученные дифрактограммы приведены на рисунке 1.

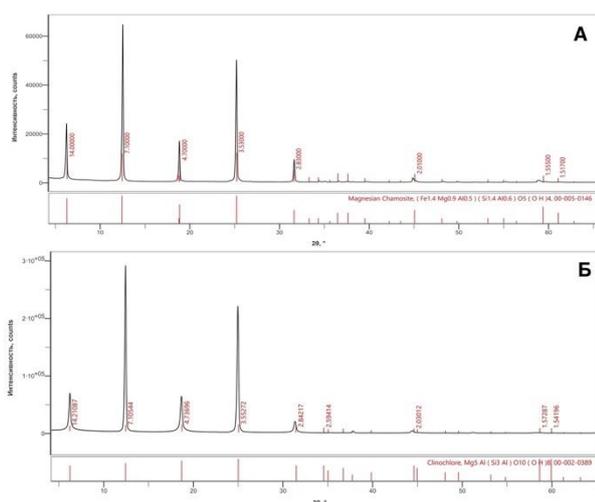


Рис. 1. Дифрактограммы использованных минералов группы хлоритов: А — Mg-шамозит; Б — клинохлор.

По данным дифрактограмм (рис. 1) подтверждено, что рассматриваемые минералы представляли собой фазы Mg-шамозита ($\text{Fe}_{1.4}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}(\text{Si}_{1.4}\text{Al}_{0.6})\text{O}_5(\text{OH})_4$ и клинохлора ($\text{Mg}_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$).

В сорбционных экспериментах использовали фракцию размолотых образцов минералов с размером зёрен меньше 0,1 мм. Значения удельных поверхностей минеральных фаз определяли методом физической адсорбции-десорбции азота с использованием сорботметра ASAP 2020N Micromeritics. Для фаз кальцита, клинохлора и Mg-шамозита они составили 0,2; 1,7 и 3,0 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно.

Сорбцию проводили в модельном водном растворе с ионной силой 0,01 моль/л при различных рН в интервале значений 4–10, которые были получены путем добавления необходимых аликвот растворов HClO_4 и NaOH . Модельные растворы с радионуклидами готовили таким образом, чтобы каждый раствор содержал только один исследуемый элемент; содержание ^{137}Cs и ^{90}Sr в растворах составило 10^{-9} моль/л, ^{243}Am – 10^{-8} моль/л. Эксперименты проводились при комнатной температуре в полипропиленовой посуде в статическом режиме при соотношении жидкой и твердой фазы (Ж/Т) 3000 мл/г. Перемешивание растворов, содержащих радионуклиды, с минеральными образцами осуществлялось на шейкере. Достижение сорбционного равновесия контролировали при периодическим отборе аликвот объемом 200 мкл из

растворов после сорбции. Измерение активности отобранных аликвот с ^{137}Cs , ^{90}Sr после центрифугирования (15000 об/мин) проводили методом жидкостно-сцинтилляционного счёта (Green Star, Россия). Активность растворов с ^{243}Am определяли методом γ -спектрометрии (Canberra Ind, США). Сорбция каждого радионуклида на порошках минералов была охарактеризована с использованием коэффициента распределения (K_d , мл/г), рассчитанного из соотношения:

$$K_d \left(\frac{\text{мл}}{\text{г}} \right) = \frac{I_o - I_\alpha}{I_\alpha} \cdot \frac{V}{m}$$

где, I_o – скорость счёта радионуклида в исходном растворе, I_α – скорость счёта радионуклида в момент равновесия системы, V (мл) – объём раствора, m (г) – масса образца минерала, контактирующего с раствором.

Результаты и обсуждения

Для установления механизмов сорбции ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{243}Am на минеральных фазах кальцита, Mg-шамозита и клинохлора были получены зависимости сорбции радионуклидов от рН модельных растворов с ионной силой 0,01 моль/л (рис. 2) и сделаны следующие выводы.

По причине большого ионного радиуса катиона цезия и его низкого заряда механизмом его сорбции на минеральных фазах является ионный обмен, что объясняет полученные данные на рис. 2А, из которых видно, что рН не оказывает влияние на сорбцию цезия. Стоит отметить, что среди рассмотренных минералов наиболее эффективным по отношению к цезию оказался Mg-шамозит со значением K_d около 10^3 мл/г, что на два порядка ниже значений, полученных ранее при сорбции на слоистых алюмосиликатах мусковите и биотите при схожем соотношении Ж/Т [4]. Таким образом, в данном случае высокая эффективность сорбции цезия минералами группы хлоритов не была обнаружена, что возможно связано с их низкой удельной поверхностью и отличной от слюд структурой хлоритов, которые относятся к четырёхслойным слоистым силикатам и имеют добавочный октаэдрический слой. Низкое значение K_d цезия на хлорите около 10 мл/г при соотношении Ж/Т 100 также было отмечено в работе [5].

Стронций в растворе представлен в форме Sr^{2+} , поэтому для него основным механизмом сорбции является ионный обмен, однако он также может взаимодействовать с краевыми гидроксильными группами минералов с образованием внутрисферных комплексов [6]. В связи с этим, полученные зависимости сорбции стронция на минералах группы хлоритов от рН (рис. 2Б) могут объясняться его связыванием с поверхностью по механизму комплексообразования. Из данных на рис. 2Б видно, что значения K_d стронция могут достигать порядка 10^3 мл/г; при этом стоит отметить, что разница в сорбции между фазами незначительная, особенно в случае нейтральных и щелочных рН.

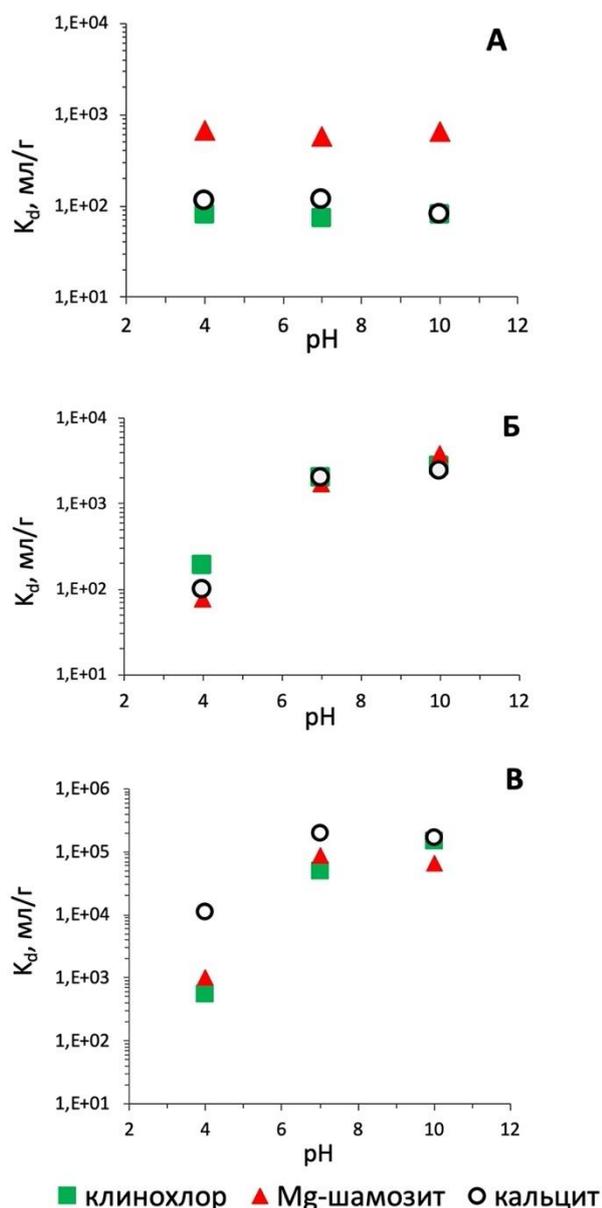


Рис. 2. Зависимость сорбции ^{137}Cs (А), ^{90}Sr (Б), ^{241}Am (В) радионуклидов на образцах минералов от pH растворов с $I = 0,01$ моль/л, $J/T = 3000$ мл/г.

Из данных на рис. 2В видно, что использованные образцы минералов эффективно сорбируют Am в интервале pH 7–10: значения K_d составили около 10^5 мл/г. Сорбция Am на изученных минеральных фазах проходит количественно (степень сорбции >90%), что связано с его нахождением в растворе в форме высокочarged катионов. Высокая эффективность сорбции америция на кальците объясняется природой кристаллических фаз, которые содержат в своем составе комплексообразующие анионы CO_3^{2-} . Минеральные фазы группы хлоритов (Mg-шамозит и клинохлор) также оказались эффективными сорбентами по отношению к Am. Похожее поведение америция при сорбции на минералах различных групп было отмечено ранее в работе [4]. Влияние pH на сорбцию америция указывает на его удержание на

поверхности минеральных фаз по механизму комплексообразования на поверхности.

Заключение

Установлены сорбционные свойства фаз группы хлоритов (Mg-шамозит, клинохлор) и кальцита, имитирующих минералы-заполнители трещин, найденных в образцах пород участка «Енисейский» по отношению к Cs, Sr и Am в зависимости от pH модельных растворов подземных вод. Среди рассмотренных элементов наиболее удерживаемым является Am, сорбция которого на изученных минеральных фазах в интервале pH 7–10 проходит количественно. Влияние pH на сорбцию Sr и Am указывает на их удержание на поверхности минеральных фаз по механизму комплексообразования, однако для стронция нельзя также исключать механизм ионного обмена. Среди рассмотренных минералов наиболее сорбционно-эффективным по отношению к цезию является Mg-шамозит с K_d порядка 10^3 мл/г, что не согласуется с ранее установленными значениями для слоистых алюмосиликатов мусковита и биотита.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Список литературы

- Абрамов А.А., Большов Л.А., Дорофеев А.Н., Игин И.М., Казаков К.С., Красильников В.Я., Линге И.И., Трохов Н.Н., Уткин С.С. Подземная исследовательская лаборатория в Нижнеканском массиве: Эволюционная проработка облика // Радиоактивные отходы. 2020. Т. 10. № 1. С. 9–21.
- Rozov K.B., Rumynin V.G., Nikulenkov A.M., Leskova P.G. Sorption of ^{137}Cs , ^{90}Sr , Se, ^{99}Tc , $^{152(154)}\text{Eu}$, $^{239(240)}\text{Pu}$ on fractured rocks of the Yeniseysky site (Nizhne-Kansky massif, Krasnoyarsk region, Russia) // J. Environ. Radioact. 2018. Vol. 192. P. 513–523.
- Rodionova A.A., Petrov V.G., Vlasova I.E., Rozov K.B., Nevolin I.M., Yapaskurt V.O., Rumynin V.G., Kalmykov S.N. Sorption and spatial distribution of ^{137}Cs , ^{90}Sr and ^{241}Am on mineral phases of fractured rocks of Nizhnekansky Granitoid Massif // Energies. 2020. Vol. 15. 7440. P. 1–17.
- Родионова А.А., Петров В.Г., Власова И.Э. Сорбция Np, Pu, Am, Sr, Cs на минеральных фазах пород Нижнеканского гранитоидного массива в условиях ПГЗРО // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 6. С. 573–582.
- Cornell R.M. Adsorption of cesium on minerals: A review // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1993. Vol. 171. № 2. P. 483–500.
- Yamaguchi A., Tanaka M., Kurihara Y., Takahashi Y. Local structure of strontium adsorbed on 2:1 clay minerals and its comparison with cesium by XAFS in terms of migration of their radioisotopes in the environment // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 317. № 1. P. 545–551.

УДК 542.85

Попов А.С., Кузьмин А.А., Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Вораксо И.А.

Эффективность сцинтиллятора на основе пара-терфенила при анализе низких концентраций трития на приборе TRI-CARB 2810 TR

Попов Артём Сергеевич, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ);

Кузьмин Арсений Алексеевич, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ);

Растунова Ирина Леонидовна, д.т.н., заведующий кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики.

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

Вораксо Иван Андреевич, аспирант 4 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*В работе рассмотрена возможность применения сцинтиллятора на основе пара-терфенила при анализе низких концентраций трития на приборе Tri-Carb 2810 TR, так же подобрано оптимальное соотношение количества анализируемой воды и сцинтиллятора и произведено сравнение эффективности отечественного сцинтиллятора с зарубежным аналогом Ultima Gold AB.***Ключевые слова:** сцинтиллятор, Ultima Gold AB, импортозамещение, тритий, радиометрический анализ.**Efficiency of para-terfenyl based scintillator for analysis of low concentrations of tritium on TRI-CARB 2810 TR instrument**

Popov A.S., Kuzmin A.A., Rastunova I.L., Chebotov A.Y., Vorakso I.A.

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

*In the work is considered the possibility of application of scintillator based on para-terfenyl at the analysis of low concentrations of tritium on the device Tri-Carb 2810 TR, as well as the optimal ratio of the amount of analyzed water and scintillator is selected and the efficiency of domestic scintillator is compared with the foreign analog Ultima Gold AB.***Key words:** scintillator, Ultima Gold AB, import substitution, tritium, radiometric analysis.**Введение**

Эффективное измерение низких концентраций трития в воде важно не только для лабораторных исследований, где нежелательна работа с высокими активностями, но и для контроля уровня трития в природе и сточных водах. В связи с этим подбор сцинтиллятора для исследования низких концентраций трития является важной задачей.

Первым шагом в этом процессе является взаимодействие ядерного излучения с молекулами растворителя жидкого сцинтилляционного коктейля. Молекулы растворителя, имеют органическую природу и содержат по крайней мере одно ароматическое кольцо. Поскольку молекулы растворителя находятся в большей концентрации, чем молекулы растворенного сцинтиллятора, молекулы растворителя поглощают большую часть энергии ядерного излучения, испускаемого радионуклидами в растворе [1]. Принцип работы сцинтиллятора отображён на рис 1.

В результате образуются активированные молекулы органического растворителя с последующей передачей энергии органическому сцинтиллятору, как показано на рис. 1. Органические сцинтилляторы выбираются потому, что они растворимы в органическом растворителе, легко принимают

энергию от активированной молекулы растворителя и производят возбужденную молекулу. Эти возбужденные молекулы сцинтиллятора быстро теряют свою энергию и возвращаются в свое исходное состояние посредством механизма флуоресценции. Энергия высвобождается в виде излучения фотонов в диапазоне длин волн 375-430 нм для каждого процесса радиоактивного распада, происходящего во флуоресцентном коктейле. Длина волны излучения зависит от сцинтиллятора, растворенного во коктейле. Интенсивность фотонного излучения зависит от энергии и типа ядерного распада [1].

Сцинтилляционный коктейль преобразует исходную энергию ядерного распада в фотоны света посредством процесса, показанного на рис. 1. Интенсивность излучения фотонов прямо пропорциональна исходной ядерной энергии, рассеянной во сцинтилляционном коктейле. Чем выше энергия, поглощенная растворителем, тем больше интенсивность испускания фотонов. Например, тритий, который является низкоэнергетическим излучателем бета-частиц ($E_{\max} = 18,6$ кэВ), будет производить относительно низкую интенсивность фотонного излучения на каждую бета-частицу, поглощенную в жидком сцинтилляторе.

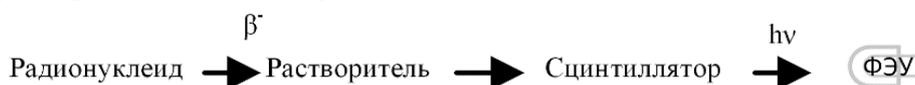


Рис. 1. Иллюстрация последовательности событий в процессе жидкостной сцинтилляции

Однако ^{32}P , который является высокоэнергетическим излучателем бета-частиц ($E_{\text{max}} = 1710 \text{ кэВ}$), будет производить интенсивность света примерно в 100 раз больше. Таким образом, интенсивность света, излучаемого сцинтилляционным коктейлем, отражает исходную энергию ядерного распада, а излучение фотонов в единицу времени пропорционально количеству ядерных распадов за этот период времени или, другими словами, радиоактивности образца [2].

В то время, как эффективность регистрации альфа-распада в жидких сцинтилляторах достигает 100%, эффективность бета-распада, особенно низкоэнергетического, как в случае с тритием, колеблется в диапазоне от 10 до 60%, в зависимости от гашения в образце. Поэтому необходимо подбирать сцинтиллятор и объём проб таким образом, чтобы минимизировать гашение.

Приготовление сцинтиллятора

Жидкие органические сцинтилляционные коктейли состоят из двух компонентов: растворителя и сцинтиллирующего вещества. В качестве растворителя в данной работе используется 1,4-диоксан, он обладает достаточной плотностью л-электронов в кольце, что обеспечивает относительно высокую эффективность подсчёта [3]. Сцинтиллятором служит обычно не одно, а два вещества: первичный и вторичный сцинтиллятор. Основным сцинтиллятором отвечает за первоначальный или первичный обмен энергией, но длина волны излучаемого света не соответствует оптимальной длине волны детектирования фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Поэтому добавляется вторичный сцинтиллятор (или сдвигатель длины волны), чтобы сдвинуть длину волны излучаемого света в соответствии с ФЭУ [3]. Основным и вторичным сцинтиллятором являются пара-терфенил и 1,4-Ди-(5-фенил-2-оксазол) бензол (РОРОР) соответственно.

На 1 литр 1,4-диоксана добавляется 5 грамм пара-терфенила и 0,1 грамм РОРОР.

Таблица 1. Результаты измерения проб воды в широкой области концентрации трития с использованием сцинтиллятора Ultima Gold AB

Истинная активность, Бк/0,5 мл	Активность измеренная, Бк/0,5 мл	2σ , %	Отклонение от истинной активности, %
26480,0	26480,0	0,1	0,0
2389,7	2363,0	0,4	-1,1
195,3	193,7	1,4	-0,8
25,9	27,4	5,9	5,9
0	0,5	28,0	-

Таблица 2. Результаты измерения проб воды в широкой области концентрации трития с использованием сцинтиллятора собственного приготовления

Истинная активность, Бк/0,5 мл	Активность измеренная, Бк/0,5 мл	2σ , %	Отклонение от истинной активности, %
26480,0	25330,0	0,2	-4,3
2389,7	2310,0	0,6	-3,3
195,3	191,0	2,1	-2,2
25,9	27,3	6,4	5,3
0	1,1	23,7	-

Сцинтилляционный коктейль готовится в склянке из затемнённого стекла чтобы избежать засветки сцинтиллятора. После добавления всех компонентов раствор перемешивается с использованием магнитной мешалки на протяжении 4х часов, до полного растворения осадка.

Приготовление проб воды

Для приготовления проб с низкой активностью была взята вода с концентрацией трития 26480 Бк/мл и приготовлены пробы с соотношением исходной третирированной воды и дистиллята 1/10, 1/100 и 1/1000. Пробы готовились методом последовательного разбавления на весах. Концентрация трития в полученных пробах составила 2363,0 Бк/0,5 мл, 193,7 Бк/0,5 мл и 27,5 Бк/0,5 мл соответственно. Так же был взят дистиллят с природной концентрацией трития.

Ход эксперимента

Для проверки эффективности сцинтилляционного коктейля собственного приготовления были приготовлены пробы с соотношением аликвоты воды к сцинтиллятору 0,5 к 8. Каждая проба измерялась в приборе Tri Carb 2810 TR, время экспозиции одной пробы – 5 минут. Были получены следующие результаты, представленные в таблице 2. Для сравнения те же пробы воды были измерены с использованием коммерческого сцинтиллятора Ultima Gold AB, на 0,5 мл аликвоты воды добавлялось 4,5 мл сцинтиллятора, результаты контрольных измерений представлены в таблице 1.

Так же были проведены две серии экспериментов в более узкой области концентраций от 54 до 0,35 Бк/0,5 мл. Сцинтилляционный коктейль состоял из 8 мл сцинтиллятора собственного приготовления и, в первом случае 0,5 мл аликвоты воды, а во втором – 1 мл. Как и в серии экспериментов с широкой областью концентраций, контрольные измерения проводились с использованием сцинтиллятора Ultima Gold AB (0,5 мл аликвоты воды на 4,5 мл сцинтиллятора). Результаты измерений представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3. Результаты измерения проб воды в низкой области концентрации трития с использованием сцинтиллятора собственного приготовления

Истинная активность, Бк/0,5 мл	Объём аликвоты воды, мл	Активность измеренная, Бк/0,5 мл	2σ, %	Отклонение от истинной активности, %
27,08	1	25,7	3,91	-5,1
	0,5	25,0	4,22	-7,7
2,8	1	2,13	13,55	-23,9
	0,5	2,25	14,89	-19,6
0	1	0,45	23,22	-
	0,5	0,63	23,41	-

Таблица 4. Результаты измерения проб воды в низкой области концентрации трития с использованием сцинтиллятора Ultima Gold AB

Истинная активность, Бк/0,5 мл	Активность измеренная, Бк/0,5 мл	2σ, %	Отклонение от истинной активности, %
27,08	25,53	2,83	5,72
2,8	2,705	8,88	3,39
0	1,212	22,5	-

Как видно из данных таблиц, оба сцинтиллятора позволяют измерять низкие концентрации трития в воде, однако сцинтиллятор на основе пара-терфенила занижает значения активности, а Ultima Gold AB – завышает.

Экономическая составляющая

Стоимость зарубежного сцинтиллятора составляет около 400 тыс. рублей за 10 л, таким образом анализ одной пробы с его использованием обойдётся примерно в 180 рублей.

При цене диоксана 1200 рублей за литр, пара-терфенила 10 тыс. рублей за кг РОРОР 40 тыс. рублей за кг, 1 литр сцинтиллятора собственного приготовления обойдётся в 1254 рубля, а анализ одной пробы обойдётся в 10 рублей, что почти 20 раз дешевле.

Результаты и их обсуждение

В связи со сложностью поставки импортных сцинтилляторов и их дороговизне, сцинтиллятор собственного приготовления, даже с учётом более низкой эффективности заслуживает внимания.

Сцинтиллятор на основе пара-терфенила в количестве 8 мл на 0,5 мл анализируемой воды даёт невысокую погрешность при измерении активности на уровне сотен и тысяч Бк/0,5 мл.

Как видно из таблицы 2 случае измерения проб активностью в несколько десятков тысяч Бк/0,5 мл объём сцинтиллятора в 8 мл может быть избыточным, так как точность измерения активности в этом случае ниже, чем в пробах с более низкой

концентрацией. Это может быть связано с эффектом гашения в пробе.

Сцинтилляционный коктейль Ultima Gold AB эффективен при измерении проб с низкой концентрацией дейтерия, но при измерении концентраций на уровне фона требуется корректировка отношения аликвоты воды к сцинтиллятору и времени экспозиции каждой пробы.

Сцинтиллятор на основе пара-терфенила пригоден для исследования проб с активностью в десятки Бк/0,5 мл. При более низких концентрациях возможно требуется корректировка отношения аликвоты воды к сцинтиллятору и времени экспозиции каждой пробы.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030».

Список литературы

1. Thomson J., Temple S. Sample preparation techniques for liquid scintillation analysis // Handbook of Radioactivity Analysis: Volume 1: Radiation Physics and Detectors. Academic Press, 2020. P. 803–860.
2. Hou X., Dai X. Environmental liquid scintillation analysis // Handbook of Radioactivity Analysis: Volume 2: Radioanalytical Applications. Academic Press, 2020. P. 41–136.
3. L'Annunziata M.F. et al. Liquid scintillation analysis: principles and practice // Handbook of Radioactivity Analysis: Volume 1: Radiation Physics and Detectors. Academic Press, 2020. P. 575–801.

УДК 621.039.75

Прядко А.В., Тюпина Е.А.

Сорбент на основе бентонита месторождения Даш-Салахлинское для фиксации иодид-ионов в ПГЗРО

Прядко Артем Викторович – ассистент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; pryadko-a1557@yandex.ru.

Тюпина Екатерина Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

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

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

Получен бентонит месторождения Даш-Салахлинское, модифицированный хлоридом серебра в две стадии с применением гексаметилентетрамина и солянокислого раствора хлорида железа (III). Установлено, что в процессе модифицирования по данной методике образование хлорида серебра происходит вне пор бентонита. Показано, что модифицированный бентонит, содержащий AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы породы, обеспечивает полное извлечение иодид-ионов из жидкой фазы ($S \geq 94 \pm 13\%$) в течение 1 часа.

Ключевые слова: хранилища РАО, инженерные барьеры безопасности, радиоактивный иод, бентонит, глина, хлорид серебра, удельная площадь поверхности, сорбция

Sorbent for iodide ions retention in GDF based on the bentonite from Dash-Salakhlinskoye deposit

Pryadko A.V., Tyupina E.A.

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

Bentonite of Dash-Salakhlinskoye deposit modified with silver chloride was obtained in two stages using hexamethylenetetramine and iron chloride (III) hydrochloric solution. Silver chloride was proved to form outside the bentonite pores during modifying via the chosen technique. Modified bentonite containing AgCl in the amount of 0.5% of Ag of clay weight was shown to allow complete iodide ion sequestration from liquid phase ($S \geq 94 \pm 13\%$) within 1 hour.

Key words: nuclear waste repositories, engineering safety barriers, radioactive iodine, bentonite clay, silver chloride, specific surface area, sorption

Введение

Актуальной для ядерной промышленности является проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО), в частности, с высокоактивными отходами (ВАО) переработки отработавшего ядерного топлива. Наиболее рациональной стратегией признана изоляция ВАО в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) на глубине нескольких сотен метров [1]. Ключевым элементом ПГЗРО являются инженерные барьеры безопасности (ИББ), в качестве основного материала которых рекомендованы бентонитовые глины [2], обладающие высокими катионообменными [3] и гидроизоляционными свойствами, а также устойчивые к воздействию химически агрессивных сред [4 – 6], благодаря чему они нашли широкое применение при обращении с РАО, например, для извлечения радиоактивного цезия из жидких органических РАО [7] или в качестве добавки в цементные матрицы, повышающей прочность удерживания радионуклидов [8, 9]. Однако, ИББ на основе бентонитовых глин не предотвращают миграцию за пределы ПГЗРО ^{129}I ($T_{1/2} = 1.57 \cdot 10^7$ лет, $E_{\beta}^{\text{ср.}} = 40,9$ кэВ, $E_{\beta}^{\text{max}} = 154,4$ кэВ, $E_{\gamma} = 39,6$ кэВ), представленного в ВАО анионными формами [10], среди которых наиболее подвижными являются иодид-ионы [11]. Поэтому для обеспечения безопасности биосферы от радиоиода необходимо введение в состав ИББ сорбента для иодид-ионов.

Высокую эффективность и необратимость сорбции иодид-ионов обеспечивают серебро и некоторые его соединения за счёт образования труднорастворимого и стойкого к радиолизу иодида AgI ($PP = 8,52 \cdot 10^{-17}$) [12, 13]. При этом наиболее перспективен хлорид серебра AgCl, который для повышения скорости и эффективности сорбции наносят на материалы с развитой поверхностью [14], особый интерес среди которых представляют являющиеся основой ИББ бентониты [15], при этом сравнение ранее разработанных методов нанесения AgCl на бентониты показывает, что наиболее высокую устойчивость к вымыванию нанесённого AgCl обеспечивает его нанесение в две стадии: нанесение металлического серебра и его перевод в форму AgCl [16]. Целью представленной работы является исследование поверхностных и сорбционных свойств бентонита, модифицированного хлоридом серебра двустадийным методом.

Экспериментальная часть

Исследовано нанесение AgCl на поверхность бентонита месторождения Даш-Салахлинское (Газахский район, Азербайджан) в количестве 0,5; 1; 3; 5; 7% по Ag от массы породы по ранее разработанной методике в две стадии: нанесение металлического серебра восстановлением комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ формальдегидом, выделяющимся при термическом гидролизе гексаметилентетрамина [13],

и окисления Ag до AgCl воздействием солянокислого раствора FeCl₃.

Поверхностные характеристики образцов природного и модифицированного бентонита изучены с помощью установки Quadrasorb SI/Kr (Quantachrome Instruments, США) методом низкотемпературной адсорбции азота с чистотой 99,999% при 77,35 К. В программном продукте Quantachrome по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0,05 до 0,30 рассчитаны площадь удельной поверхности по теории БЭТ, объём и размер пор по методу моделирования теории функциональной плотности (DFT), объём и площадь микропорового пространства по Т-методу Хэлси. Образцы предварительно просушены до полного удаления влаги в вакуумной установке Flo-Vac Degasser, являющейся неотъемлемой частью Quadrasorb SI/Kr, до остаточного постоянного давления 0,133 Па при температуре 100°C во избежание разрушения структуры бентонитов.

Подтверждены сорбционные свойства бентонитов с нанесённым хлоридом серебра при исследовании сорбции микроколичеств ¹³¹I из дистиллированной воды при начальной объёмной активности 2·кБк/мл природными и модифицированным бентонитами при Т:Ж = 1:100 и комнатной температуре. При исследовании сорбции бентонит в жидкой фазе поддерживали во взвешенном состоянии с помощью орбитального шейкера, через t = 1; 2; 4; 6 и 24 часа после начала эксперимента систему центрифугировали при 8000 об/мин в течение 10 минут, отбирали 2 мл пробу жидкой фазы и определяли скорость счёта ¹³¹I с помощью гамма-спектрометра МКС-01А «Мультирад-гамма» (НТЦ Амплитуда, Россия). Степень сорбции радиоиода S, % рассчитывали по формуле (1).

$$S = 100 \cdot \frac{I_0 - I}{I_0} \quad (1)$$

где, I, имп./с – скорость счёта ¹³¹I в отобранной в момент времени t пробе жидкой фазы, I₀, имп./с – скорость счёта ¹³¹I в пробе жидкой фазы, отобранной до начала эксперимента.

Результаты и обсуждение

Согласно приведённым в таблице 1 данным, при нанесении любого исследованного количества AgCl удельная площадь поверхности, средний размер пор и объём порового пространства исследованного бентонита практически не менялись, что свидетельствует об образовании хлорида серебра преимущественно вне порового пространства бентонита. Следует отметить, что при нанесении AgCl в одну стадию по ранее разработанной методике происходило существенное снижение как площади поверхности, так и объёма пор [17], таким образом, нанесение AgCl в две стадии позволяет получить сорбент с более развитой поверхностью. Отметим также, что микропоры отсутствуют как у природного, так и у всех исследованных образцов модифицированного бентонита. Таким образом, согласно полученным данным в процессе модифицирования, пористая структура бентонита сохраняется.

Таблица 1. Поверхностные свойства природного и модифицированного хлоридом серебра бентонита месторождения Даши-Салахлинское

Метод	БЭТ	DFT
Образец	Удельная площадь поверхности S, м ² /г	Объем пор см ³ /г/мода размера пор, нм
Природный бентонит	45,1	0,139/7,588
0,5 % Ag	42,7	0,143/7,310
3 % Ag	44,6	0,133/6,079
7 % Ag	41,0	0,132/9,416

Как видно из рисунка 1, степень сорбции иодионов на природном бентоните составила в первый час 26±15%, в течение суток степень сорбции иодионов увеличилась до 59±15%, в то время как равновесная степень сорбции иода на модифицированном бентоните во всём исследованном диапазоне содержания AgCl достигалась в течение 1 часа и составила 94±14% и выше, что свидетельствует о практически полной сорбции радиоактивного иода.

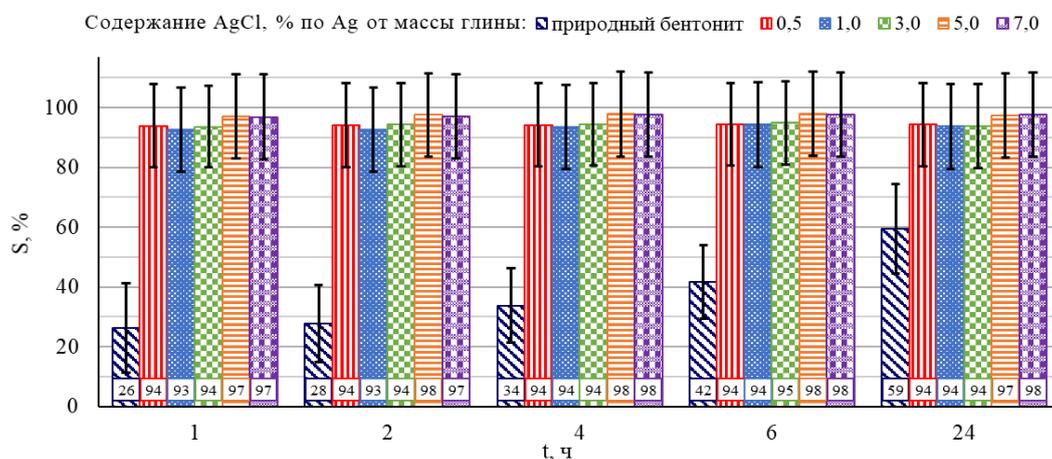


Рисунок 1. Зависимость степени сорбции ¹³¹I от времени на исследованных образцах бентонита месторождения Даши-Салахлинск

Заключение

В ходе исследования установлено, что при модифицировании бентонита месторождения Даш-Салахлинское хлоридом серебра по двухстадийной методике образование хлорида серебра происходит вне пор бентонита, что говорит о сохранении пористой структуры породы в процессе нанесения хлорида серебра. Модифицированный бентонит обеспечивает полное извлечение иодид-ионов из жидкой фазы уже при содержании AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы породы, таким образом, полученный материал обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к иодид-ионам. Следовательно, модифицированный AgCl бентонит месторождения Даш-Салахлинское перспективен для использования в качестве компонента ИББ, препятствующего миграции радиоиода в окружающую среду.

Выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-29-00607.

Список литературы

- Sellin P., Leupin O.X. The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management – a review // *Clays and Clay Minerals*. – 2013. – Том 61. – № 6. – С. 477 – 498.
- Крупская В.В., Тюпина Е.А., Закусин С.В., Ильина О.А., Савельева Е.А. Обоснование выбора глинистых материалов для разработки инженерных барьеров безопасности при изоляции РАО в ПГЗРО на участке недр «Енисейский». // *Радиоактивные отходы*. – 2023. – №2(23). – С. 98 – 112.
- Siroux B., Beaucaire C., Tabarant M. et al. Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite: Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling // *Applied Geochemistry*. – 2017. – Том 87. – С. 167 – 175.
- Jozefaciuk G., Bowanko G. Effect of Acid and Alkali Treatments on Surface Areas and Adsorption Energies of Selected Minerals // *Clays and Clay Minerals*. – 2002. – Том 50. – № 6. – С. 771 – 783.
- Прядко А.В., Тюпина Е.А., Закусин С.В. Влияние кислотного и щелочного воздействия на структуру, сорбционные и поверхностные свойства бентонитов. // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2020. – Том 34. – №9(232). – С. 17 – 19.
- Morozov I., Zakusin S., Zakusina O. et al. Bentonite-Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments // *Applied Sciences*. – 2022. – Volume 12. – №6. – 3074.
- Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2011. – Том 25. – №6(122). – С. 70 – 74.
- Abdel Rahman R.O., Zin El Abidin D.H.A., Abou-Shady H. Assessment of strontium immobilization in cement–bentonite matrices // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Том 228. – С. 772 – 780.
- Тюпина Е.А., Сазонов А.В., Сергеечева Y.V. et al. Application of thermally expanded graphite for the cementation of cesium- and tritium-containing waste oils. // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2016. – Том 7. – №2. – С. 196 – 203.
- Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: Mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites // *Clay Minerals*. – 2018. – Том 53. – № 4. – С 745 – 763.
- McKinney D., Hesterberg D. Kinetics of AgI precipitation from AgCl as affected by background electrolyte // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. – 2007. – Volume 273. – №. 2. – P. 289 – 297.
- Krausmann E., Drossinos Y., A model of silver-iodine reactions in a light water reactor containment sump under severe accident conditions // *Journal of Nuclear Materials*. – 1999. – Volume 264. – P. 113 – 121.
- Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. Методика получения серебросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений радиоиода. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2021. – Том 21. – №1. – С. 26 – 32.
- Ekaterina A. Tyupina, Artem V. Pryadko. Use of silver-containing sorbents in anionic species of radioactive iodine management in nuclear industry and the methods of obtaining them. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2024 – Volume 333. – Issue 2. - P. 599 – 613.
- Пат. RU 2 801 938 C1. МПК B01J 20/12(2006.01) G21F 9/00(2006.01) Серебросодержащий сорбент для анионных форм радиоактивного иода / Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О., Паршина П.Ю. Заявитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU) – № RU2022119431 заявл. 15.07.2022; опубл. 21.08.2023 – 6 с.
- Тюпина Е. А., Прядко А. В., Клименко О. М. Effect of silver chloride deposition technique on modified bentonite operating properties for radioactive iodide-ions localization in geological disposal facility for radioactive waste // *Progress in Nuclear Energy*. – 2024. – Volume 171. – 105198.
- Тюпина Е.А., Прядко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2023. – Том 23. – №1. – С. 74 – 85.

УДК 549.221 669 661.8

Солодовников М.А., Трошкина И.Д.

Сорбционное извлечение тантала из сульфатно-фторидных растворов комплексной переработки рений-никелевого суперсплава

Солодовников Максим Александрович – аспирант; solodovnikovmaksim1@gmail.com.

Трошкина Ирина Дмитриевна – д.т.н., профессор кафедры;

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

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

В статье рассмотрен сорбционный способ извлечения тантала из сульфатно-фторидных растворов выщелачивания полупродукта комплексной переработки рений-никелевого суперсплава. В качестве сорбентов в работе использованы: ТВЭКС ТБФ 55 %, ТВЭКС ФОР 50%. Проведение процесса в статическом режиме позволило получить такие важные емкостные равновесные характеристики как, сорбционную емкость по танталу CE , мг/г., коэффициент распределения ионов металла в сорбенте Kd , мл/г., равновесную степень извлечения, %.

Ключевые слова: сорбция, гидрометаллургия, ТВЭКСы, полупродукт, отходы, выщелачивание, сульфатно-фторидный раствор.

Sorption recovery of tantalum from sulfate-fluoride solutions formed during leaching of a semi-product of complex processing of rhenium-nickel superalloy.

Solodovnikov M.A., Troshkina I.D.

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

The article discusses a sorption method for extracting tantalum from sulfate-fluoride leaching solutions of a semi-product of complex processing of rhenium-nickel superalloy. The following sorbents were used in the work: TVEX TBP 55%, TVEX POR 50%. Carrying out the process in a static mode allowed us to obtain such important capacitive equilibrium characteristics as the sorption capacity of tantalum CE , mg/g, the coefficient of distribution of metal ions in the sorbent Kd , ml/g, the equilibrium degree of extraction, %.

Keywords: sorption, hydrometallurgy, TVEX, semi-product, waste, leaching, sulfate-fluoride solution.

Введение

Переработка отходов – одна из важнейших проблем современных технологий. Отходы от производства и использования специальных сплавов могут быть использованы как сырье для переработки. Разработка и усовершенствование технологий переработки отходов позволит значительно увеличить доступность тантала – ценного ресурса для различных отраслей промышленности [1].

Среди рениевых сплавов, содержащих тантал, особое место занимают суперсплавы на основе никеля. Отходы Re–Ni сплавов содержат большое количество ценных компонентов, которые могут быть использованы для производства новых продуктов. Кроме того, переработка этих отходов помогает сократить количество отходов, которые попадают на свалки, и снижает воздействие на окружающую среду. Рений-никелевые суперсплавы характеризуются многокомпонентным составом, включают в себя дорогостоящие редкие и цветные металлы, по этой причине к технологии утилизации отходов, образующихся в результате обработки изделий из этих сплавов, предъявляется комплексного подхода при переработке [2].

Тантал является ценным металлом, уступающим, по своим химическим свойствам лишь благородным металлам. Например, он не переходит в раствор даже в такой агрессивной среде, как царская водка. Тантал устойчив к воздействию большинства минеральных кислот, не подвергается коррозии, поэтому широко используется во многих отраслях промышленности [3].

В виду того, что тантал используется во многих отраслях промышленности, количество отходов, содержащих тантал, постоянно растет. Поэтому разработка новых, более эффективных методов извлечения тантала из таких отходов является крайне важной задачей.

При существующих методах переработки отходов жаропрочных никелевых суперсплавов различного типа (твердокусковые, шлифотходы), включающих операции термической отгонки, электрохимического анодного растворения, реагентного выщелачивания растворами различного состава, образуется танталсодержащий полупродукт [4]. Сведения по извлечению тантала из этого продукта практически отсутствуют.

Экспериментальная часть

В работе был использован сульфатно-фторидный раствор после выщелачивания танталового полупродукта, образующегося при переработке ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава второго поколения ЖС32-ВИ. Нами предложен вариант сорбционного извлечения тантала из раствора кислотного выщелачивания Та-кека.

Сорбцию из раствора, содержащего 1180 мг/л тантала, изучали в статических условиях при температуре 25 °С, концентрации H_2SO_4 и HF составляли 3 М и 1 М соответственно. Для получения изотерм использовали метод постоянных навесок: навески сорбент (0,5 г) насыщали танталом из сульфатно-фторидного раствора при различных

значениях соотношения фаз сорбент (г) : раствор (мл). Содержание тантала в сорбентах определяли по балансовому соотношению с учетом данных анализа тантала в растворах и соотношения объемов.

В качестве сорбентов использовали: ТВЭКС ТБФ 55 %, ТВЭКС ФОР 50%. Расчет равновесных характеристик проводили по следующим формулам:

$CE = (C_0 - C) \cdot V/m$, где C_0 , C – исходная и конечная равновесная концентрации металла в растворе, мг/дм³;

V – объем раствора, дм³; m – навеска сорбента, г; CE – емкость сорбента, мг/г.

$K_d = (CE_{равн.} / C_{равн.}) \cdot 100$, где $CE_{равн.}$ – равновесная емкость сорбента, мг/г; $C_{равн.}$ – равновесная концентрация элемента.

$\alpha = ((C_0 - C)/C_0) \cdot 100\%$, где C_0 , C – исходная и конечная равновесная концентрации металла в растворе, мг/дм³.

Таблица 1. Равновесные емкостные характеристики сорбции тантала на различных сорбентах

Сорбент	Сорбционная емкость по танталу, $CE_{равн.}$, мг/г	Коэффициент распределения тантала в сорбенте K_d , мл/г	Равновесная степень извлечения α , %
ТВЭКС ТБФ 55 %	188	278	69,3
ТВЭКС ФОР 50%	380	329	59

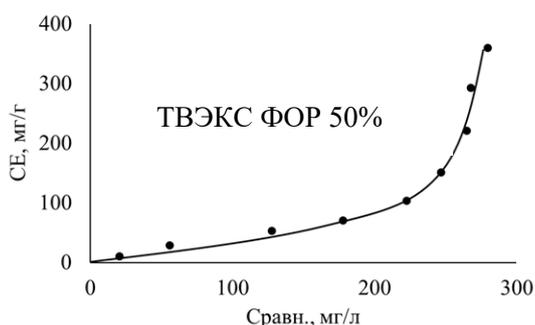
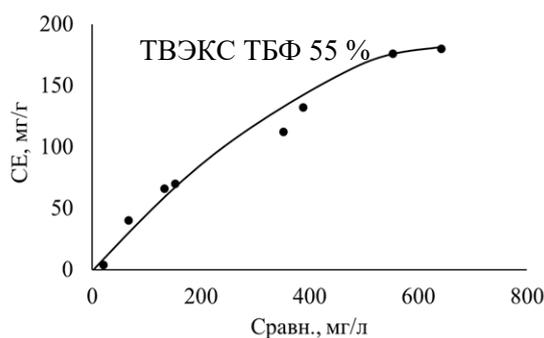


Рис. 1. Изотермы сорбции тантала на выбранных сорбентах ($T=25^\circ\text{C}$)

Анализ емкостных характеристик сорбентов и вида изотерм при извлечении тантала (таблица 1, рисунок 1), показал, что сорбционная емкость ТВЭКСа ТБФ 55% (188 мг/г), и, соответственно, коэффициент распределения тантала (278 мл/г) в нём имеют наибольшее значение. Степень извлечения тантала за один контакт в выбранных условиях сорбции составила 69 %. Изотерма для ТВЭКСа ФОР 50% имеет вогнутый характер, что свидетельствует об

отсутствии селективности по отношению к целевому компоненту.

Для выявления скоростьопределяющей стадии сорбции тантала ТВЭКСе ТБФ 55% получена интегральная кинетическая кривая (рисунок 2).

В результате обработки кинетических данных по различным кинетическим и диффузионным моделям, показано, что механизм сорбционного процесса имеет сложный характер, при этом влияние может оказывать как структура, свойства сорбента и исследуемых веществ, так и взаимодействия между ними.

Наиболее высокий коэффициент детерминации R^2 при описании интегральной кинетической кривой получен с использованием модели внутренней диффузии (таблица 2). Линейность обработанной зависимости в этих координатах и тот факт, что она выходит из нулевой точки (рисунок 2), говорит о внутридиффузионном механизме адсорбции, процесс лимитируется внутренней диффузией.

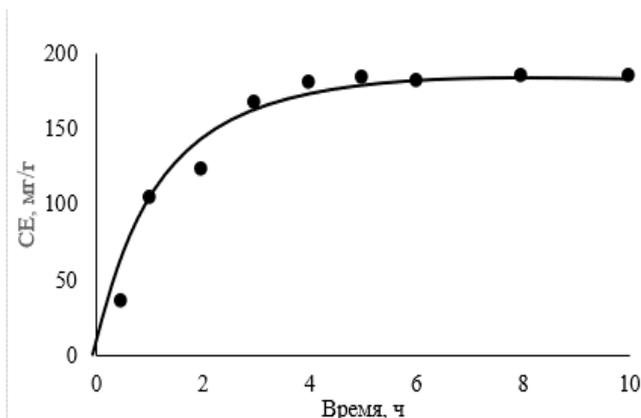


Рис. 2. Интегральная кинетическая кривая сорбции тантала ТВЭКСом ТБФ 55% ($T=25^\circ\text{C}$, $T:Ж=1:500$ (г:мл))

Сорбент	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Еловича		Модель внутренней диффузии	
	R^2	$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2	$\beta, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	R^2	$k, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0.5}$
ТВЭКС ТБФ 55 %	0,8274	0,009	0,8982	0,003	0,9902	0,007	0,9918	12,3

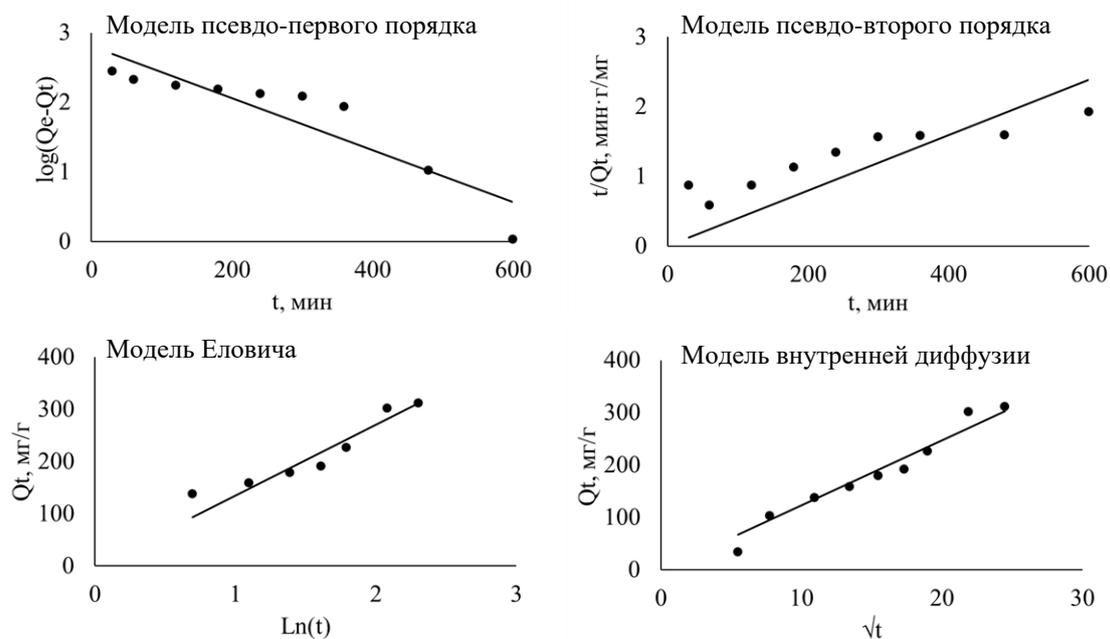


Рис.2. Обработка кинетической кривой сорбции тантала ТВЭКС ТБФ 55 % по различным кинетическим и диффузионным моделям

Заключение

В ходе работы проверена возможность сорбционного извлечения тантала из сульфатно-фторидного раствора образующегося при выщелачивании тантала из полупродукта комплексной переработки рений-никелевого суперсплава. Исходя из анализа емкостных характеристик и вида изотерм, выбран сорбент – ТВЭКС ТБФ 55 % ($S_{\text{Еравн.}}$ 188 мг/г, K_d 278 мл/г, α 69,3 %). Методом ограниченного объема раствора получена интегральная кинетическая кривая, описываемая по модели внутренней диффузии с наиболее высоким коэффициентом детерминации R^2 (0,9918). Сорбцию тантала на выбранном сорбенте лимитирует внутренняя диффузия.

Список литературы

1. Букин В.И., Игумнов М.С., Сафонов В.В. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М.: ООО «Деловая столица», 2002.
2. Srivastava R. R., Kim M. S., Lee J. C. et al. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges. *Journal of Materials Science*. 2014. Т. 49. С. 4671–4686.
3. Cockbill M. H. The determination of tantalum and niobium. A review. *Analyst*. 1962. Т. 87. №. 1037. С. 611-629.
4. Liu J., Tang, J., Sun, Y. et al. Recovery of Ni and Co elements from superalloy leaching solution by sodium roasting and water leaching. *JOM*. 2024. С. 1–9.

УДК 66.061.12

Фролова С.И., Кривенко Д. Г., Борисов М.Д., Иванов П.И., Хорошилов А.В.

Определение растворимости диоксида серы в перфтордекалине

Фролова София Игоревна – аспирант 1 курса ИМСЭН-ИФХ; frolowasof@yandex.ru

Борисов Максим Дмитриевич – аспирант 1 курса ИМСЭН-ИФХ;

Иванов Павел Игоревич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; freman.doc@mail.ru

Хорошилов А.В. – к.х.н., доцент кафедры, директор ЦКП им. Д.И. Менделеева; avkhor@inbox.ru

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

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

В статье описывается установка по насыщению перфтордекалина диоксидом серы SO_2 . Представлены результаты экспериментального определения растворимости газообразного SO_2 во фторорганической жидкости, а именно, в перфтордекалине. Измерения выполнены при комнатной температуре и атмосферном давлении. Значение растворимости составило $x = 0,052 \pm 0,003$ мол. доли.

Ключевые слова: перфтордекалин, диоксид серы, фазовое равновесие, растворимость газа.

Determination of the solubility of sulfur dioxide in perfluorodecalin

Frolova S.I., Krivenko D.G., Borisov M.D., Ivanov P.I., Khoroshilov A.V.

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

The article describes an installation for saturating perfluorodecalin with sulfur dioxide SO_2 . The results of an experimental determination of the solubility of gaseous SO_2 in an perfluorocarbon liquid, namely perfluorodecalin, are presented. The measurements were performed at room temperature and atmospheric pressure. The solubility value was $x = 0.052 \pm 0.003$ mol. shares.

Key words: perfluorodecalin, sulfur dioxide, phase equilibrium, gas solubility.

Введение

Жидкие перфторированные вещества характеризуются высокой растворимостью газов (O_2 и CO_2), инертностью и стабильностью, не смешиваются с водными и большинством других сред. Перечисленные характеристики вызвали большой интерес в химии, биологии и медицине. В частности, иностранными учеными выдвинута гипотеза о том, что быстрый рост заболеваемостью болезнью легионеров в последние годы, обусловлен снижением содержания сернистого газа SO_2 в атмосфере [1]. Известно, что снижение содержания SO_2 имеет множество общепризнанных преимуществ для здоровья [2], однако оказалось, что снижение кислотности пресной воды способствует росту бактерий рода *Legionella*. Бактерии могут стать проблемой для здоровья, когда они растут и распространяются в построенных системах водоснабжения, таких как градирни, гидромассажные ванны, декоративные фонтаны, резервуары с горячей водой, душевые насадки и смесители для раковин. Заражение происходит при вдыхании аэрозольных легионелл или при аспирации загрязненной воды и попадании бактерий в легкие. В связи с перечисленными фактами, интересно исследование по насыщению диоксидом серы перфтордекалина, который помимо вышеперечисленных выше достоинств, используется как антибактериальный препарат, и возможно, раствор диоксида серы в ПФД мог бы быть применен для обработки систем кондиционирования воздуха. Работа посвящена определению растворимости x , мольная доля растворенного SO_2 в ПФД.

Экспериментальная часть**Экспериментальная установка**

Для изучения растворимости диоксида серы в ПФД была использована установка, схема которой показана на рис. 1.

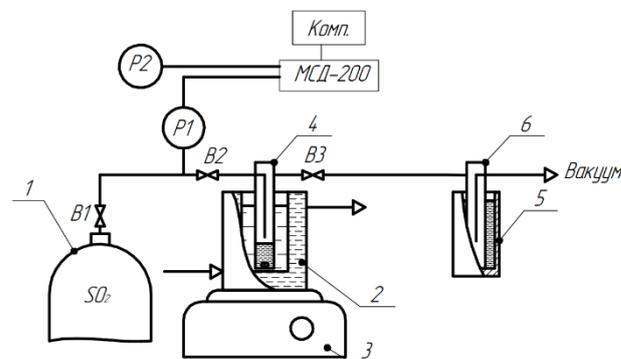


Рис. 1. Установка растворения газов в жидкости: 1 — баллон с SO_2 ; 2 — термостатируемый стакан; 3 — магнитная мешалка; 4 — насытительная ячейка с ПФД; 5 — сосуд Дьюара; 6 — азотная ловушка.

Установка состоит из баллона с SO_2 1, датчиков давления P1 и P2 ПД100И повышенной точности ($\pm 0,25\%$ от измеряемого значения), термостатируемого стакана 2, помещенного на магнитную мешалку 3, насытительной ячейки (поглотитель Зайцева) с короткой трубкой 4, кранов B1, B2, B3, сосуда Дьюара 5, азотной ловушки 6, вакуумного насоса. Все элементы установки соединены трубками из поливинилхлорида $d = 6$ мм с толщиной стенки 4 мм.

Установка была проверена на герметичность как при повышенном (120 кПа), так и пониженном (80 кПа и 0,5 кПа) относительно атмосферного давления. В целом использованная установка аналогична применявшимся ранее [3,4].

Определение условий растворения диоксида серы в перфтордекалине

В исследовании использовали перфтордекалин $C_{10}F_{18}$ чистотой 96% (эквимолярная смесь цис- и транс-изомеров перфтордекалина) и диоксид серы чистотой 99,9%.

Эксперимент включал несколько этапов. Первый представлял собой подготовку насытительной ячейки, второй – дегазацию ПФД, третий – напуск диоксида серы в насытительную ячейку, а четвертый – определение поглощенного количества газа гравиметрическим методом с контролем по датчику давления.

Этап первый. Массу залитого ПФД определяли по разности масс насытительной ячейки с ПФД и без него, измеренных на электронных весах, с

погрешность 0,01 г. Ячейку присоединяли к установке, обеспечивая герметичность соединений за счет пилцеина и фума. Включали магнитную мешалку и термостатировали ячейку при температуре в 20 ± 1 °С.

Этап второй. В первую очередь вакуумировали азотную ловушку и помещали в жидкий азот, после чего открывая кран ВЗ обеспечивали дегазацию ПФД в насытительной ячейке в течении 15-20 мин. Окончание дегазации оценивали визуально по отсутствию выделяющихся пузырьков газа с контролем по датчику давления достижения устойчивого вакуума – плато на графике давления в зависимости от времени. По завершении дегазации, кран ВЗ закрывали.

Этап третий. Газ подавали в ячейку при избыточном давлении 110-120 кПа, после чего отключали баллон с диоксидом серы и по датчику давления наблюдали за уменьшением давления газа в ячейке с ПФД. Аналогичным образом проводили следующий напуск газа, что в зависимости от эксперимента выполнялось от 4 до 9 раз – рис. 2.

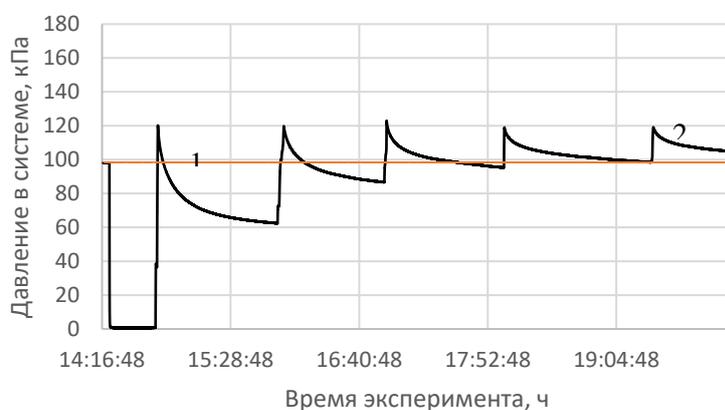


Рис.2. Пример записи изменения давления в ходе эксперимента №2: линия 1 – показания датчика сравнения (атмосферное давление); линия 2 – показания датчика в насытительной ячейке

Этап четвертый. По завершении насыщения ПФД диоксидом серы, о чем судили по достижению устойчивого равновесия при давлении, близком к атмосферному, перекрывали краны с обеих сторон ячейки, после чего ячейку с кранами отсоединяли от установки и взвешивали. В результаты взвешивания вносили поправку на массу ПФД, который конденсировался в азотной ловушке. Рассчитывали молярное отношение

$$r = \left(\frac{m_G}{M_G} \right) \cdot \left(\frac{M_{\text{ПФД}}}{m_{\text{ПФД}}} \right), \quad (1)$$

где r – молярное отношение, моль G/моль ПФД, m_G и $m_{\text{ПФД}}$ – массы газа и ПФД, соответственно, M_G и $M_{\text{ПФД}}$ – молярные массы, соответственно;

и растворимость диоксида серы в ПФД по формуле:

$$x = \frac{n_G}{n_G + n_{\text{ПФД}}}, \quad (2)$$

n_G и $n_{\text{ПФД}}$ – количество моль газа и ПФД, соответственно.

Полученные результаты

Всего выполнено три опыта каждый длительностью 5-6 ч. Условия и результаты экспериментов приведены в таблице 1, где представлены как полученные значения молярного отношения, так и растворимости SO_2 . Анализ полученных результатов в дальнейшем относится к значениям растворимости SO_2 .

Таблица 1. Условия и результаты по определению растворимости SO_2 в перфтордекалине при 293 ± 1 К

№ опыта	$P_{\text{напуск}}$, кПа	Число напусков газа	$P_{\text{конечное}}$, кПа	Число молей вещества, моль $\times 10^3$		Молярное отношение r , моль SO_2 / моль ПФД	Растворимость SO_2 x , мол.доля
				SO_2	ПФД		
1	110	9	98,55	$2,027 \pm 0,075$	$39,835 \pm 0,010$	$0,0509 \pm 0,0019$	$0,0484 \pm 0,0025$
2	120	5	104,75	$2,100 \pm 0,082$	$38,162 \pm 0,010$	$0,0550 \pm 0,0022$	$0,0522 \pm 0,0029$
3	120	4	103,79	$2,278 \pm 0,093$	$38,688 \pm 0,010$	$0,0589 \pm 0,0024$	$0,0556 \pm 0,0032$

Как следует из таблицы 1, конечное значение давления изменялось от 98,55 до 104,75 кПа, а среднее составило $102,4 \pm 2,7$ кПа. Отличие от среднего значения атмосферного давления $99,2 \pm 0,4$ кПа составило всего 3%. При этих условиях растворимость SO_2 в перфтордекалине лежит в интервале от $x = 0,0484$ до $x = 0,0556$ мол. доли при относительной ошибке измерения 5-6%. Усредняя измеренные значения растворимости SO_2 , получим $x = 0,052 \pm 0,003$ мол. доли, что соответствует растворимости диоксида серы в ПФД при $T = 293 \pm 1$ К и давлении $99,2 \pm 0,4$ кПа.

Сравнение найденного значения растворимости диоксида серы в ПФД с литературными данными [3, 4] по растворимости различных газообразных соединений (таблица 2) показывает, что примерно в одинаковых условиях растворимость диоксида серы в ПФД оказывается меньше растворимости закиси азота в 5,4 раза, но выше растворимости кислорода в 10,4 раза.

Таблица 2. Растворимость газов в перфтордекалине при $T = 293$ К и атмосферном давлении.

Газ	Мольное отношение r , моль G / моль ПФД	Растворимость x , мол.доля
N_2	$0,0029 \pm 0,0003$	$0,0029 \pm 0,0006$
O_2	$0,005 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,002$
CO_2	$0,013 \pm 0,002$	$0,013 \pm 0,004$
SO_2	$0,0589 \pm 0,0024$	$0,052 \pm 0,004$
NH_3	$0,32 \pm 0,07$	$0,24 \pm 0,09$
N_2O	$0,38 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,06$

Заключение

Измеренное значение растворимости диоксида серы в перфтордекалине при температуре 293 ± 1 К и давлении $99,2 \pm 0,4$ кПа составила $x = 0,052 \pm 0,003$ мол. доли.

Растворимость диоксида серы в ПФД оказалась меньше растворимости закиси азота в 5,4 раза, но выше растворимости кислорода в 10,4 раза.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева

Список литературы

- 1 Fangqun Yu, Arshad A. Nair, Ursula Lauper, Gan Luo, Jason Herb, Matthew Morse, Braden Savage, Martin Zartarian, Meng Wang, Shao Lin. Mysteriously rapid rise in Legionnaires' disease incidence correlates with declining atmospheric sulfur dioxide // PNAS Nexus 3. 2024. P.1–9.
- 2 Hua Li, Xingli Jiao and Wanren Chen. Solubility of sulphur dioxide in polar organic solvents // Physics and Chemistry of Liquids. 2013. P. 1–5.
- 3 Moshnyaga A. V., Khoroshilov A. V., Selivanova D. I., Aksenova D. M. Thermodynamics of Dissolved Nitrogen, Nitrous Oxide, and Ammonia in Perfluorodecalin // Russian Journal of Physical Chemistry 91(11). 2017. P. 2117–2120.
- 4 Moshnyaga A. V., Khoroshilov A. V., Semyashkin M. P., Mel'nikov V. V. Density of N_2O solutions in perfluorodecalin as a function of concentration // Journal of Physical Chemistry 92(4). 2018. P. 719–723.

УДК 543.42.062

Харькова С.А., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

Анализ изотопной чистоты дейтерохлороформа методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием фурье в широкой области концентраций

Харькова Софья Андреевна, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) e-mail: saharrkova@yandex.ru;

Вораксо Иван Андреевич, аспирант 4 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Растунова Ирина Леонидовна, д.т.н., заведующий кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики.

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

В работе рассмотрены возможности применения метода инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье для анализа изотопной чистоты дейтерированного хлороформа. Показано, что в широкой области концентраций дейтерия наблюдается линейная зависимость концентрации от измеренной оптической плотности при волновых числах 1216 см⁻¹ и 3019 см⁻¹, соответствующие колебаниям связи C-H, а также при волновом числе 2253 см⁻¹, соответствующему колебаниям связи C-D.

Ключевые слова: дейтерированные растворители, дейтерохлороформ, ИК-Фурье спектроскопия, изотопный анализ.

Analysis of deuteriochloroform isotopic purity by fourier-transform infrared spectroscopy over a wide range of concentrations

Kharkova S.A., Vorakso I.A., Chebotov A.Y., Rastunova I.L.

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

The article considers the possibilities of application of the Fourier-transform infrared spectroscopy method for the analysis of isotopic purity of deuterated chloroform. It is shown that in a wide range of deuterium concentrations a linear dependence of the deuterium concentration on the measured optical density at wave numbers of 1216 cm⁻¹ and 3019 cm⁻¹, corresponding to vibrations of the C-H bond, and also at wave number of 2253 cm⁻¹, corresponding to vibrations of the C-D bond is observed.

Key words: deuterated solvents, deuteriochloroform, Fourier-transform infrared spectroscopy, isotopic analysis.

Введение

Различные дейтерированные соединения, их получение и синтез, в настоящее время являются активно обсуждаемой темой. Причина заключается в том, что при замене атома протия на атом дейтерия в органическом соединении, изменяются физико-химические свойства вещества. Дейтеросоединения нашли применение во многих областях науки. Их используют в органической, полимерной, медицинской и аналитической химии.

Наиболее популярно использование дейтерированных соединений в различных методах анализа, например, в ЯМР-спектроскопии, где при снятии протонных спектров необходимо, чтобы протий содержался только в исследуемых соединениях и отсутствовал в растворителе [1]. Так как растворителями чаще всего являются углеводороды, содержащие большое количество атомов протия, их необходимо заменить на дейтерий. Одним из таких растворителей является хлороформ. Производство дейтерированных растворителей вне зависимости от используемого метода – синтеза или с помощью изотопного обмена, требует проведения измерений концентрации дейтерия в полученном веществе для контроля его качества.

К методам контроля изотопного состава применяются такие требования как экспрессность, относительная простота использования, точность, воспроизводимость результатов измерения, важным качеством также является возможность использования малых количеств исследуемого

вещества, так как это напрямую влияет на выход продукта. Всем перечисленным требованиям отвечает метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, который был применён в данной работе для определения концентрации дейтерия в хлороформе. Поскольку ИК-Фурье спектроскопия относится к группе методов именно структурного (не элементного) анализа, то к достоинствам выбранного метода следует отнести нечувствительность к протию, содержащемуся в воде, которая является характерной примесью, поступающей в исследуемую пробу на стадиях синтеза, отбора пробы и подготовки к анализу. Эта особенность метода позволяет проводить анализ непосредственно во время синтеза, между его стадиями. Выбранный диапазон концентраций составлял 0,015—99,8 ат.% D. В таблице 1 указаны характеристические частоты связей, присутствующих в хлороформе с природным изотопным составом и в дейтерированном хлороформе согласно работе [2].

В данной работе использован дейтерированный хлороформ CDCl₃ с содержанием дейтерия 99,8 ат.% производства ООО «Сольвекс», а также хлороформ с природным изотопным составом CHCl₃ квалификации ХЧ по ТУ 2631-008-00207787-02, поставщик «Мосреактив». Навески реактивов готовили на весах аналитических AND HR-150AZG с точностью d=0,0001г. Анализ проводился на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific, США); с помощью измерительной кюветы Specac (Silver Gate Evolution, США) Omni-

Cell с окнами из CaF_2 и длиной оптического пути, равным 0,015 мм.

Градуировочные растворы дейтерированного хлороформа с различным содержанием дейтерия готовились весовым методом — методом точной навески. Для этого к известному количеству дейтерированного хлороформа добавлялось известное количество хлороформа природного состава. По мере увеличения содержания дейтерия, соответственно, изменялось соотношение количества дейтерированного и «обычного» хлороформа в растворе. Данный метод приготовления растворов является более точным, чем метод последовательного разбавления, так как в нём не накапливается ошибка,

и он включает в себя только приборную погрешность используемых весов.

После приготовления, каждый раствор, по мере увеличения концентрации, помещался в измерительную кювету из флюорита. ИК-спектр каждого раствора измерялся при кратности сканирования (число заданных спектров пробы) $n=32$ и разрешении 4. После анализа кювета тщательно просушивалась во избежание влияния предыдущего раствора на анализируемый. Далее строились зависимости содержания дейтерия от величины оптической плотности раствора при различных волновых числах: 1216 см^{-1} , 2253 см^{-1} и 3019 см^{-1} .

Таблица 1. Характеристические частоты CHCl_3 и CDCl_3 в инфракрасной спектроскопии

Соединение		Тип колебаний	Волновое число, см^{-1}
CHCl_3	Газ	C-H валентные	3024
		CCl_3 симметричные валентные	680
		CCl_3 симметричные деформационные	363
	Жидкость	C-H деформационные	1220
		CCl_3 вырожденные валентные	774
		CCl_3 вырожденные деформационные	261
CDCl_3	Газ	C-D валентные	2266
		CCl_3 симметричные валентные	659
		CCl_3 симметричные деформационные	369
	Жидкость	C-D деформационные	914
		CCl_3 вырожденные валентные	749
		CCl_3 вырожденные деформационные	262

Таким образом, наблюдаемые и используемые для построения калибровочных зависимостей пики на вышеуказанных волновых числах относятся к деформационным колебаниям C-H связи, валентным колебаниям C-D связи и валентным колебаниям C-H связи, соответственно.

Расчёт концентраций

По описанной выше методике был приготовлен ряд растворов. Так как растворы готовились весовым методом, стояла необходимость в точном расчёте концентраций после приготовления.

Сначала рассчитывалась молярная масса использованного хлороформа природного изотопного состава и дейтерированного с учётом концентрации дейтерия по следующей формуле:

$$M_{1,2} = \text{Ar}(\text{C}) + 3 \cdot \text{Ar}(\text{Cl}) + \text{Ar}(\text{D}) \cdot [\text{D}]_{1,2} + \text{Ar}(\text{H}) \cdot (1 - [\text{D}]_{1,2}) \quad (1),$$

где $\text{Ar}(\text{C})$, $\text{Ar}(\text{Cl})$, $\text{Ar}(\text{D})$, $\text{Ar}(\text{H})$ — атомные массы углерода, хлора, дейтерия и протия; $[\text{D}]$ — содержание дейтерия, ат. доли; индексы 1 и 2 относятся к хлороформу дейтерированному и природного изотопного состава, соответственно.

Количество водорода в навеске хлороформа:

$$n_{1,2} = m_{1,2} / M_{1,2} \quad (2),$$

где $n_{1,2}$ — количество водорода, моль (г-ат); $m_{1,2}$ — масса навески хлороформа, г; $M_{1,2}$ — молярная масса хлороформа, г/моль.

Количество дейтерия в навеске:

$$n(\text{D})_{1,2} = n_{1,2} \cdot [\text{D}]_{1,2} \quad (3).$$

Количество протия в навеске:

$$n(\text{H})_{1,2} = n_{1,2} - n(\text{D})_{1,2} \quad (4).$$

Данные расчёты проводятся и для навески хлороформа природного изотопного состава, и для навески дейтерированного хлороформа.

Концентрация приготовленного раствора:

$$[\text{D}] = ((n(\text{D})_1 + n(\text{D})_2) / (n_1 + n_2)) \cdot 100\% \quad (5),$$

где $[\text{D}]$ — содержание дейтерия в получившемся растворе, ат. %.

Анализ

По закону Ламберта-Бугера-Бера — количество поглощённой световой энергии прямо пропорционально концентрации вещества и длине светового пути, проходящего через исследуемое вещество. Основываясь на этом, были проанализированы спектры всех калибровочных растворов на разных волновых числах. На рисунке 1 представлен фрагмент спектров, содержащий линии поглощения связи C-H при волновом числе 1216 см^{-1} .

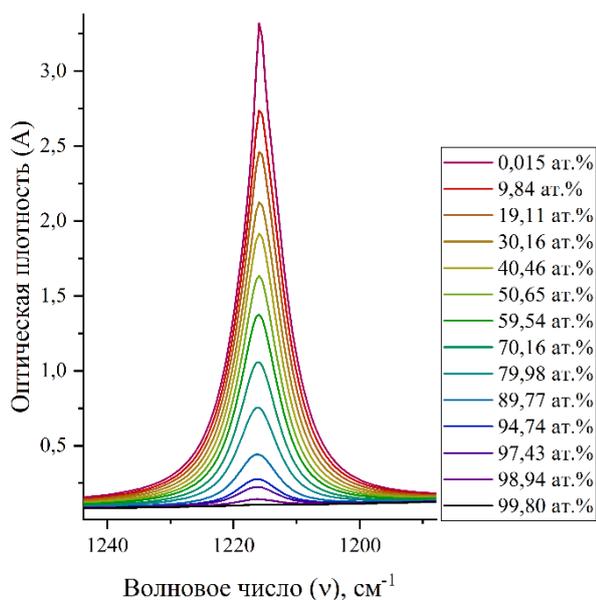


Рис. 1. Фрагмент спектров оптической плотности растворов хлороформа с различным содержанием дейтерия на волновом числе 1216 см^{-1}

По результатам выполненных измерений была построена аппроксимирующая зависимость, которая отражает изменение концентрации дейтерия в хлороформе от оптической плотности A_{1216} при волновом числе 1216 см^{-1} (связь С-Н в хлороформе). Полученная зависимость аппроксимируется прямой линии вида:

$$[D] = -(31,7 \pm 1,0) \cdot A_{1216} + (103,11 \pm 0,70)$$

с высоким значением коэффициента корреляции $R=0,998$. Графическая зависимость представлена на рисунке 2.

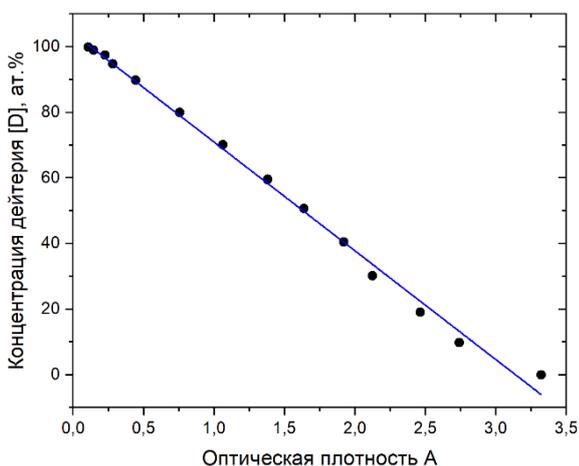


Рис. 2. Зависимость содержания дейтерия от оптической плотности на волновом числе 1216 см^{-1}

Данная зависимость, из-за особенностей интенсивности пика на указанном волновом числе, имеет меньшую погрешность при определении по ней содержания дейтерия в области высоких концентраций.

Аналогичным образом были проанализированы зависимости на волновых числах 2253 см^{-1} и 3019 см^{-1} .

При волновом числе 2253 см^{-1} наблюдается заметное увеличение оптической плотности с увеличением концентрации дейтерия в хлороформе. Данная зависимость описывается уравнением вида:

$$[D] = (511,7 \pm 6,2) \cdot A_{2253} - (16,43 \pm 0,62)$$

с высоким коэффициентом корреляции $R=0,999$. Графическая зависимость представлена на рисунке 3. Данная зависимость имеет меньшую погрешность при определении содержания дейтерия в области от 10 до 70 ат. %.

При волновом числе 3019 см^{-1} наблюдается заметное уменьшение оптической плотности с увеличением концентрации дейтерия в хлороформе. Данная зависимость описывается уравнением вида:

$$[D] = -(244,98 \pm 2,76) \cdot A_{3019} + (107,38 \pm 0,66)$$

с высоким коэффициентом корреляции $R=0,999$. Графическая зависимость представлена на рисунке 4. Данная зависимость имеет меньшую погрешность при определении содержания дейтерия в области от 10 до 90 ат. %.

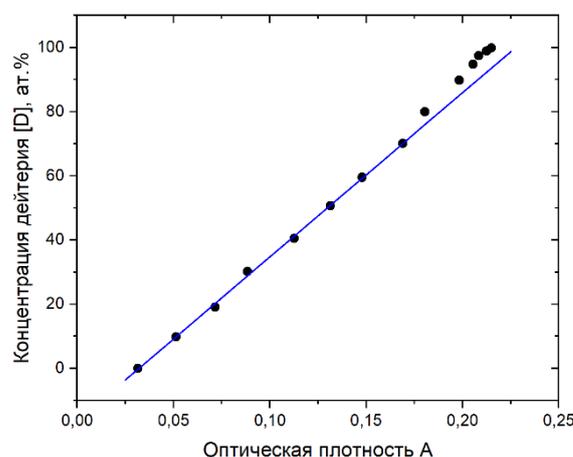


Рис. 3. Зависимость содержания дейтерия от оптической плотности на волновом числе 2253 см^{-1}

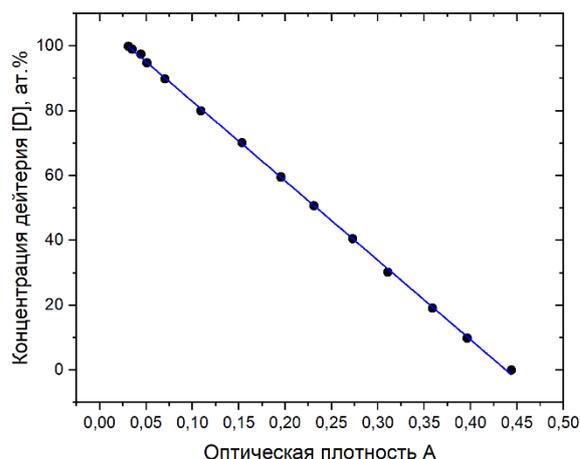


Рис. 4. Зависимость содержания дейтерия от оптической плотности на волновом числе 3019 см^{-1}

Результаты и их обсуждение

Выполненные исследования показывают, что с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 и

измерительной кюветы Omni-Cell с окнами из CaF_2 и длиной оптического пути равным 0,015 мм можно проводить анализ содержания дейтерия при производстве дейтерированного хлороформа. Благодаря наличию сразу нескольких градуировочных уравнений, можно проводить комплексный анализ во всей области концентраций дейтерия — от природного содержания (0,015 ат.%) до продуктового (99,8 ат.%).

Полученные в данной работе аппроксимирующие зависимости имеют линейный вид, что делает их удобными в применении. Коэффициент корреляции всех полученных зависимостей имеет высокое значение. К достоинствам данного метода анализа следует отнести его экспрессность — пробоподготовка не требуется, а время анализа одной пробы не превышает 5 минут. Количество хлороформа, требующееся для анализа, крайне мало и составляет менее 0,5 мл, что также важно при производстве дейтерированных растворителей. После

анализа пробу, при необходимости, возможно вернуть с малейшими потерями. Потери при анализе в целом малы и вызваны остатком анализируемого раствора в измерительной кювете и шприце, используемом для её заполнения.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030».

Список литературы

1. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. – М.: Мир, 1992.– Т. 10.– 403с.
2. Shimanouchi T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I, Washington //DC: National Bureau of Standards. – 1972. – 164 p.
3. Madigan J. R., Cleveland F. F. Substituted Methanes: V. Infrared Spectra and Calculated Thermodynamic Properties for Some Trichloromethanes //The Journal of Chemical Physics. – 1951. – Т. 19. – №. 1. – С. 119-123.

УДК 621.039.7

Хворостинин Е.Ю., Родионова А.А., Фими́на С.А., Винокуров С.Е.

Сорбция радионуклидов на породах Нижнеканского массива в зависимости от pH модельных растворов подземных вод

Хворостинин Евгений Юрьевич – аспирант, младший научный сотрудник; zhe003@mail.ru.

Родионова Анастасия Андреевна – к.х.н., младший научный сотрудник;

Фими́на Светлана Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник;

Винокуров Сергей Евгеньевич – д.х.н., заместитель директора по научной работе;

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия, Москва, 119991, ул. Косыгина, д.19.

Изучена сорбция ^{243}Am , ^{239}Pu , ^{237}Np в зависимости от pH модельных растворов подземных вод на цельном и раздробленном образце породы из скважины Р7 участка «Енисейский» Нижнеканского массива, где реализуется проект по созданию пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов. Определены массовые (K_d , мл/г) и поверхностные (K_s , мл/см²) коэффициенты распределения использованных радионуклидов.

Ключевые слова: захоронение радиоактивных отходов, сорбция, радионуклиды, кристаллические породы, участок «Енисейский».

Sorption of radionuclides on rocks of Nizhnekansky massif in relation to pH of model groundwater solutions

Khvorostinin E.Yu., Rodionova A.A., Fimina S.A., Vinokurov S.E.

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

Sorption of ^{243}Am , ^{239}Pu , ^{237}Np depending on pH of groundwater model solutions is studied on the example of whole and crushed rock sample from borehole R7 of “Yeniseysky” site of Nizhnekansky massif, where the project on construction of a deep disposal site for radioactive waste is being realized. Mass (K_d , ml/g) and surface (K_s , ml/cm²) distribution coefficients of the used radionuclides were determined.

Key words: radioactive waste disposal, sorption, radionuclides, crystalline rocks, «Yeniseysky» site.

Введение

Эффективное и радиационно безопасное обращение с радиоактивными отходами является одной из главных задач атомной энергетики. Особую экологическую проблему представляют высокоактивные отходы (ВАО), которые содержат в своем составе долгоживущие радионуклиды. Согласно принятой концепции, наиболее эффективным методом обращения с долгоживущими ВАО является их захоронение в глубокие геологические формации [1].

В ведущих странах мира в качестве пригодных формаций для глубинного захоронения ВАО рассматриваются кристаллические породы [2]. В Российской Федерации в качестве объекта для окончательной изоляции ВАО выбран участок «Енисейский» Нижнеканского массива (Красноярский край). Предполагается, что хранилище будет располагаться в гнейсах, которые характеризуются сложным минеральным составом и являются ключевым барьером, препятствующим попаданию радионуклидов в окружающую среду [3].

Получение количественных параметров сорбции необходимо при оценке миграции радионуклидов в среде вмещающих пород в рамках обоснования безопасности будущего хранилища ВАО на участке «Енисейский». Ранее нами были изучены сорбционные свойства трещиноватого образца породы участка «Енисейский» в модельном растворе подземных вод [4]. При этом при определении количественных параметров сорбции особое внимание необходимо уделить рассмотрению различных условий среды, в том числе влиянию pH водных растворов. На основании полученных зависимостей сорбции

радионуклидов на породе от pH водных растворов возможно сделать предположение о механизмах сорбции радионуклидов. Следует отметить, что сорбционные свойства пород Нижнеканского массива в зависимости от pH водных растворов ранее изучались только на раздробленных образцах пород [5,6], тогда как в реальных условиях радионуклиды будут контактировать с поверхностью цельной породы.

Данная работа направлена на изучение влияния pH модельных растворов подземных вод на сорбционные свойства цельного образца породы участка «Енисейский» по отношению к ^{243}Am , ^{239}Pu , ^{237}Np с целью установления возможных механизмов их сорбции.

Экспериментальная часть

В работе использовали образец породы участка «Енисейский» из скважины Р7 с глубины 418 м. Минеральный состав образца (таблица 1) установили методом растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ с РСМА) с использованием микроскопа JEOL JSM-6480LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (Oxford Instruments, Великобритания).

Для проведения сорбционных экспериментов цельный образец породы из скважины Р7 разрезали на плашки с размером 2×1×0,5 см, которые затем были шлифованы по двум граням. В ходе экспериментов плашки располагались вертикально для исключения процессов (co)осаждения. Влияние pH растворов на сорбцию радионуклидов также исследовали на примере раздробленного образца. Раздробленная

фракция образца из скважины P7 представляла собой порошок с размером зёрен $<0,1$ мм.

Таблица 1. Минеральные фазы, входящие в состав образца породы из скважины P7 участка «Енисейский»

Минеральная группа	Минерал
Каркасные силикаты	Альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
Слоистые силикаты	Биотит $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH}, \text{F}]_2$
Цепочечные силикаты	Клинопироксен $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Карбонаты	Кальцит CaCO_3
Оксиды	Кварц SiO_2 Титаномагнетит Fe_2TiO_4

Для моделирования условий, близких к реальным в условиях хранилища, приготовили модельный раствор подземных вод участка «Енисейский» согласно данным в работе [7]. Влияние pH растворов изучали в интервале значений 5–12, которые контролировали путем добавления аликвот растворов HClO_4 и NaOH . Модельные растворы с радионуклидами готовили таким образом, чтобы каждый раствор содержал только один исследуемый элемент. Исходные концентрации ^{243}Am , ^{239}Pu и ^{237}Np в растворах составили $5 \cdot 10^{-8}$, $2 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, соответственно. Содержание ^{243}Am в растворах в процессе сорбционных экспериментов определяли методом гамма-спектрометрии (Canberra Ind, США), ^{239}Pu и ^{237}Np – методом альфа-спектрометрии (Alpha Analyst, Canberra, США).

Соотношение объема растворов к площади поверхности плашек цельных образцов пород для всех сорбционных экспериментов было постоянным – 4 мл/см^2 . Соотношение объема раствора к массе образца породы (Ж/Т) в случае сорбции на порошках составило 1000 мл/г . Сорбцию проводили в статических условиях. Кинетику сорбции контролировали

периодическим отбором аликвот объемом 200 мкл из растворов. Сорбцию каждого радионуклида на образце изученной породы характеризовали по степени сорбции R (%) и коэффициентам распределения K_d (мл/г) и K_a (мл/см²), исходя из следующих соотношений:

$$R(\%) = \frac{I_0 - I_t}{I_0} \cdot 100 \quad (1);$$

$$K_d (\text{мл/г}) = \frac{I_0 - I_\infty}{I_\infty} \cdot \frac{V}{m} \quad (2);$$

$$K_a (\text{мл/см}^2) = \frac{I_0 - I_\infty}{I_\infty} \cdot \frac{V}{S} \quad (3),$$

где I_0 – скорость счета радионуклида в исходном растворе, I_t – скорость счета радионуклида в растворе в момент времени t , I_∞ – скорость счета радионуклида в растворе в момент равновесия системы, V (мл) – объем раствора, m (г) – масса образца породы, контактирующего с раствором, S (см²) – площадь поверхности плашки, контактирующая с раствором.

Результаты и обсуждения

В результате проведенных исследований получены кинетические зависимости сорбции радионуклидов от pH растворов как на раздробленном образце породы (рис. 1), так и на цельном (рис. 2).

Исходя из кинетики сорбции америция, отмечена его количественная сорбция на раздробленном образце породы (рис. 1); при этом равновесие устанавливается уже спустя сутки. Значения K_d америция на раздробленном образце достигают порядка 10^5 мл/г в интервале pH 5–12 (Таблица 2). В то же время при сорбции америция на цельных породах равновесие устанавливается более длительное время – 3 суток (рис. 2), что связано с замедленной диффузией америция в матрицу породы. Стоит отметить, что на примере цельного образца породы (рис. 2) наблюдается зависимость сорбции америция от значений pH раствора. Значение K_a при pH 5, 8, 10 и 12 составляют $25, 50, 79$ и 100 мл/см^2 соответственно (Таблица 2).

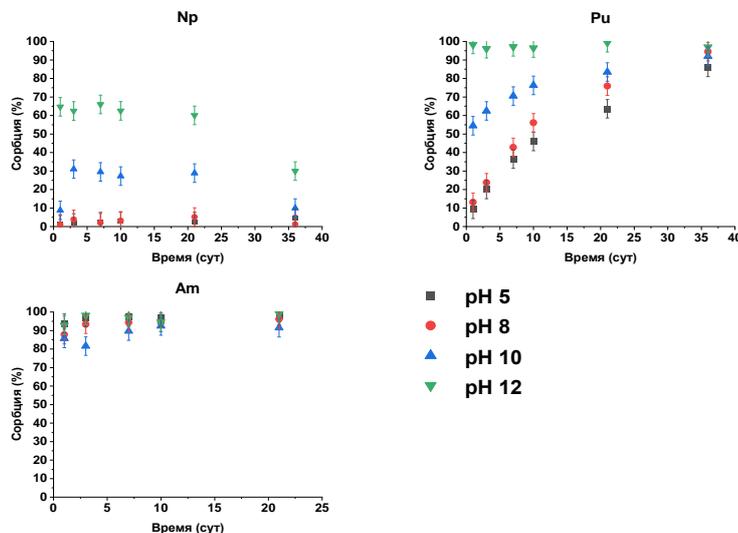


Рис. 2. Кинетика сорбции ^{237}Np , ^{239}Pu и ^{243}Am на раздробленном образце породы из скважины P7 в зависимости от pH модельного раствора подземных вод.

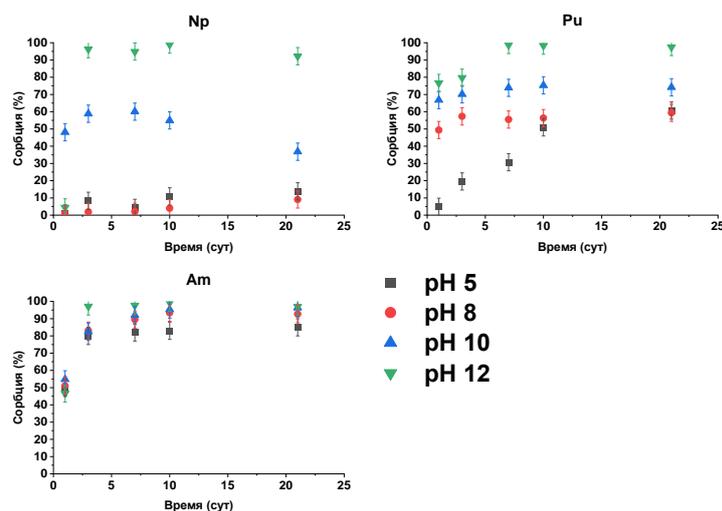


Рис. 3. Кинетика сорбции ^{237}Np , ^{239}Pu и ^{243}Am на цельном образце породы из скважины P7 в зависимости от pH модельного раствора подземных вод.

Таблица 2. Значения K_d (мл/г) и K_a (мл/см²) ^{243}Am , ^{239}Pu , ^{237}Np на образце породы из скважины P7 в зависимости от pH модельного раствора подземных вод

pH	Am		Pu		Np	
	lgK _d	lgK _a	lgK _d	lgK _a	lgK _d	lgK _a
5	4,6	1,4	3,8	0,8	1,7	-0,2
8	4,5	1,7	4,2	0,8	1,8	-0,4
10	4,1	1,9	4,0	1,0	1,9	0,3
12	4,5	2,0	4,4	2,0	2,6	1,7

Завышенные значения степени сорбции америция в щелочных средах, где возможно образование анионных карбонатных комплексов америция [8], можно объяснить сдвигом значений pH в нейтральную область (pH 8), что было установлено в ходе эксперимента и предположительно связано с выщелачиванием компонентов породы в раствор.

В отличие от высокозарядного америция сорбция плутония как на раздробленном, так и на цельном образце протекает медленно, что возможно связано с формой нахождения его в растворе в виде PuO_2^+ . Кинетика сорбции плутония отлична от кинетики сорбции америция. Равновесие в случае раздробленных и цельных образцов породы достигается медленно (рис. 1 и 2, соответственно). Несмотря на медленную кинетику, сорбция плутония количественная, значения K_d в случае измельченной породы достигают порядка 10^4 мл/г. Такое поведение плутония может быть связано с тем, что при сорбции он может восстанавливаться на минеральных поверхностях до Pu(IV) , который в свою очередь обладает сродством к поверхности минералов. Отмечена зависимость сорбции плутония от pH растворов (рис. 1 и 2). Показано, что с ростом pH сорбция плутония растёт, что указывает на механизм комплексообразования. Однако в течение наступления равновесия разница в значениях степеней сорбции при различных pH становится

несущественной, что опять же связано со сдвигом значений pH в нейтральную область при контакте породы с раствором.

Несмотря на то, что нептуний в растворах находится в форме NpO_2^+ , в отличие от плутония для него нехарактерна количественная сорбция (K_d порядка 10^2 мл/г, Таблица 1). Из рис. 1 видно, что равновесие при сорбции нептуния на раздробленном образце породы при различных значениях pH достигается в течение недели, однако в случае pH 10 и 12 сорбция заметно снижается, что также связано со сдвигом значений pH в нейтральную область (pH 8).

Заключение

Изучено влияние pH модельных растворов подземных вод на сорбцию ^{241}Am , ^{239}Pu и ^{237}Np на образце породы из скважины P7 участка «Енисейский». Для всех представленных радионуклидов отмечено увеличение сорбции при повышении pH растворов, однако в случае америция такая тенденция наблюдалась только на примере цельного образца породы, что возможно связано с более медленными процессами сорбции америция и выщелачивания компонентов породы, влияющих на сдвиг pH в нейтральную область. Определены массовые (K_d , мл/г) и поверхностные коэффициенты распределения (K_a , мл/см²). Установлена

количественная сорбция америция (K_d порядка 10^5 мл/г, $K_a - 10^2$ мл/см²) как на раздробленных, так и на цельных образцах пород. Несмотря на медленную кинетику, отмечена эффективная сорбция плутония со значениями K_d порядка 10^4 мл/г. Установлены низкие значения коэффициентов распределения нептуния на породах, которые в диапазоне pH 5–10 не превышали 10^2 мл/г; при этом в течение сорбционного эксперимента отмечено медленное снижение сорбции нептуния при pH 10 и 12, что связано с их сдвигом в нейтральную область (pH 8).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-10202 (<https://rscf.ru/project/22-73-10202/>).

Список литературы

1. McKinley I.G., Russell Alexander W., Blaser P.C. Development of geological disposal concepts // *Radioact. Environ.* 2007. Vol. 9. № 6. P. 41–76.
2. Hölttä P. Radionuclide migration in crystalline rock fractures. Academic Dissertation. 2002. P. 55.
3. IAEA. Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste. 2011. P. 104.
4. Rodionova A.A., Petrov V.G., Vlasova I.E., Rozov K.B., Nevolin I.M., Yapaskurt V.O., Rumynin V.G., Kalmykov S.N. Sorption and Spatial Distribution of ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²⁴¹Am on Mineral Phases of Fractured Rocks of Nizhnekansky Granitoid Massif // *Energies*. 2022. Vol. 15. № 19. P. 7440.
5. Коневник Ю.В. Влияние температуры на сорбционные свойства горных пород Нижнеканского массива / Ю.В. Коневник, Е.В. Захарова, К.В. Мартынов, Н.Д. Андриющенко, И.М. Прошин // *Радиоактивные отходы*. – 2017. Т. 59. № 3. С. 274–279.
6. Rabung T. Final Workshop proceedings of the Collaborative Project «Crystalline ROCK Retention Processes». 2013.
7. Rozov K.B., Rumynin V.G., Nikulenkov A.M., Leskova P.G. Sorption of ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, Se, ⁹⁹Tc, ^{152(154)Eu}, ^{239(240)Pu} on fractured rocks of the Yeniseysky site (Nizhne-Kansky massif, Krasnoyarsk region, Russia) // *J. Environ. Radioact.* 2018. Vol. 192. P. 513–523.
8. Fröhlich D.R., Kaplan U. Sorption of Am(III) on clays and clay minerals: A review // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. Vol. 318. № 3. P. 1785–1795.

УДК 621.039.7

Чагарова Т.Е., Обручиков А.В., Магомедбеков Э.П.

Влияние влажности на сорбцию радиоиода промышленными сорбентами атомных станций

Чагарова Татьяна Евгеньевна – студент; 192024@muctr.ru.

Обручиков Александр Валерьевич – к.т.н., доцент кафедры;

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – к.х.н., заведующий кафедрой;

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

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

В статье изучено влияние влажности газового потока на сорбцию молекулярного иода и иодистого метила, меченых изотопом I-131, активированными углями SKT-3 и SKT-3ИК. Предложен способ внесения радиоактивной метки в кристаллический иод. На основании рассчитанной эффективности сорбции установлено, что молекулярный иод удаляется из воздушного потока существенно лучше, чем иодистый метил во всем исследуемом диапазоне влажности. При высоких значениях влажности вклад физической адсорбции органической формы иода крайне незначителен.

Ключевые слова: радиоактивный метилиодид; иод-131; иодные сорбенты; активированный уголь; газообразные радиоактивные отходы.

Impact of humidity on the adsorption of radioiodine by commercial sorbents of nuclear power plants

Chagarova T.E., Obruchikov A.V., Magomedbekov E.P.

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

The article investigated the impact of gas flow humidity on the sorption of molecular iodine and methyl iodide labeled with the I-131 isotope. Sorption tests were carried out with activated charcoals SKT-3 and SKT-3IK. A method has been proposed for introducing a radioactive label into crystalline iodine. Based on the calculated sorption efficiency, it has been established that molecular iodine is significantly more effectively removed from the air flow than methyl iodide across the entire range of humidity studied. At high humidity values, the contribution of physical adsorption of the organic form of iodine is extremely insignificant.

Key words: radioactive methyl iodide; iodine-131; iodine sorbents; activated charcoal; gaseous radioactive waste.

Введение

Безопасная работа систем вытяжной вентиляции производственных помещений атомных станций обеспечивается за счет адсорберов, предназначенных для удаления в первую очередь химических форм радиоактивного иода, попадающих в воздух из неорганизованных протечек теплоносителя первого контура. Известно, что в результате химических реакций иод может присутствовать в воздухе, как молекулярной, так и в органической формах, главным образом, в виде метилиодида [1]. При этом общепринято, что иодистый метил является наиболее проникающей формой радиоиода [2]. Активированные угли различных марок применяются в качестве основного сорбционного материала для эффективного удаления иода перед выбросом вентилируемого воздуха в атмосферу. Благодаря своей развитой поверхности, этот материал в значительной степени снижает концентрацию иода даже при высоких значениях линейной скорости газа. Тем не менее, относительная влажность играет существенную роль в этом процессе. Известно, что с ростом парциального давления паров воды в воздухе происходит явление капиллярной конденсации в порах размером 2-200 нм, которое в значительной степени снижает доступную для адсорбции поверхность активированного угля [3].

С учетом вышеизложенного, основной целью настоящей работы являлась оценка влияния влажности газового потока на сорбцию

радиоактивных метилиодида и молекулярного иода угольными сорбентами, применяемыми на атомных станциях.

Методика исследования

В качестве объектов исследования были выбраны сорбенты на основе активированных углей SKT-3 и SKT-3ИК (АО «Прогресс-Экология»), отличающиеся тем, что последний импрегнирован триэтилендиамином (ТЭДА) в количестве 3%_{масс.} SKT-3 обладает достаточно развитой удельной поверхностью – 1471 м²/г (по БЭТ) и долей микро- и мезопор в общей поверхности – 91%. Данные были получены путем обработки изотермы адсорбции азота на угле при температуре 77.35К на установке Quadrasorb SI Kr/MP.

Сорбционные характеристики были определены на аттестованном контрольно-исследовательском иодном стенде [4] по измеренной скорости счета радиоиода. Образец угля засыпали в испытываемую разборную секционированную колонку. Каждая секция представляла собой ячейку внутренним диаметром 50 мм и высотой 10 мм. Первая секция являлась контрольной, остальные – для подсчета проскока. Скорость газового потока и температура во всех испытаниях составляла 0.8 м³/ч и 30°C соответственно. Относительную влажность регулировали в диапазоне от 20% до 80%. Реперными агентами служили молекулярный иод и метилиодид, меченые изотопом I-131 и подаваемые в основной

газовый поток из специального испарителя. Перед введением в систему радиоиода осуществляли предварительное увлажнение сорбента в первой секции до постоянной массы в течение 3-4 часов. Это необходимо для установления равновесия угля с парами воды и предотвращения избыточного тепловыделения при сорбции воды. Время подачи радиоиода 10-12 мин, затем экспозиция в токе воздуха в 5-7 мин.

Внесение метки I-131 в метилиодид осуществляли по ранее разработанной методике [4] путем смешивания в равных пропорциях иодистого метила и водного раствора NaI-131 без носителя. Изотопный обмен полностью проходил за 3 суток, после чего органическую фазу отбирали медицинским шприцом и вливали в герметичный испаритель.

Сущность метода меченя кристаллического иода заключалась в его предварительном растворении в органической жидкости и добавлении в нее минимально необходимого количества водного раствора NaI-131 без носителя. Далее органическая жидкость испарялась при комнатной температуре. Долю потерь иода определяли весовым методом на аналитических весах. Чистоту кристаллов иода (долю оставшегося органического растворителя) контролировали с использованием газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000». В качестве

органических жидкостей были выбраны относительно легколетучие вещества, способный в значительной степени растворять кристаллический иод: дихлорметан, этиловый спирт, ацетон, ацетонитрил, диэтиловый эфир. В каждой пробе объемом 5 мл было растворено 150 мг I₂.

Эффективность улавливания радиоиода при проведении испытаний на иодном стенде определяли по формуле:

$$E = \frac{A_k}{A_k + A_{пр}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где A_k – скорость счета в контрольной секции (имп./с), $A_{пр}$ – скорость счета проскока (имп./с).

Радиометрию образцов активированного угля проводили на сцинтилляционном гамма-спектрометре «Мультирад-гамма» (НТЦ «Амплитуда») по энергетической линии 364 кэВ в одинаковой геометрии. Погрешность каждого измерения не превышала 2.5%.

Экспериментальная часть

В табл. 1 представлены сравнительные результаты времени полного испарения летучих органических жидкостей, в которых растворяли навеску иода, оставшееся количество примеси в нем и процент потерь I₂.

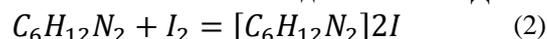
Таблица 1. Выбор оптимального растворителя для кристаллического иода

Растворитель	Время полного испарения	Количество примеси после испарения, мкл/мг I ₂	Потери I ₂ , %
Ацетон	Полностью не испарился	3.19	84.3
Ацетонитрил	Неделя	0.01	28.7
Дихлорметан	5-6 часов	0.05	2.4
Диэтиловый эфир	5 часов	0.06	1.2
Этиловый спирт	Неделя	0.04	15.0

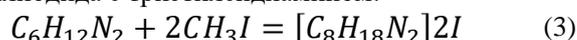
На основании полученных результатов стало ясно, что наиболее удобным для внесения радиоактивной метки в I₂ растворителем являются дихлорметан и диэтиловый эфир. Эти вещества достаточно быстро отгоняются при комнатной температуре с минимальными потерями самого иода. Кроме того, их содержание в оставшейся твердой фазе не превышает 4-6%_{масс.} При проведении испытаний влиянием такого количества примеси на сорбцию радиоиода можно с уверенностью пренебречь.

Эффективность сорбции молекулярного иода существенно снижается при увеличении относительной влажности независимо от типа сорбента (рис. 1). В обоих случаях начиная с относительной влажности 40% наблюдается перегиб примерно до области 60%, после чего снижение эффективности замедляется. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [5], в которых дается объяснение этому явлению капиллярной конденсацией воды в порах активированного угля. Стоит также отметить, что импрегнированный сорбент во всем диапазоне влажности улавливает I₂ лучше, чем СКТ-3. Происходит это благодаря тому,

что наряду с физической адсорбцией на поверхности активированного угля, молекулярный иод также вступает и в химическое взаимодействие с ТЭДА:



По данным эффективности, полученным с использованием меченого метилиодида, видно, что этот показатель также снижается с увеличением парциального давления паров воды в газовом потоке (рис. 2). При этом критическое значение этот фактор играет при сорбции CH₃I неимпрегнированным углем. С ростом влажности усиливается конкуренция целевого адсорбата с парами воды, что отражается на резком снижении эффективности сорбции. После завершения капиллярной конденсации воды в порах, эффективность практически не изменяется и составляет порядка 10%. Значительно более высокие значения эффективности сорбции СКТ-3ИК также объясняются химическим взаимодействием метилиодида с триэтилендиамином:



Таким образом, вклад химической адсорбции играет решающую роль при удалении органических радиоактивных форм иода из технологических газовых потоков с повышенной влажностью.

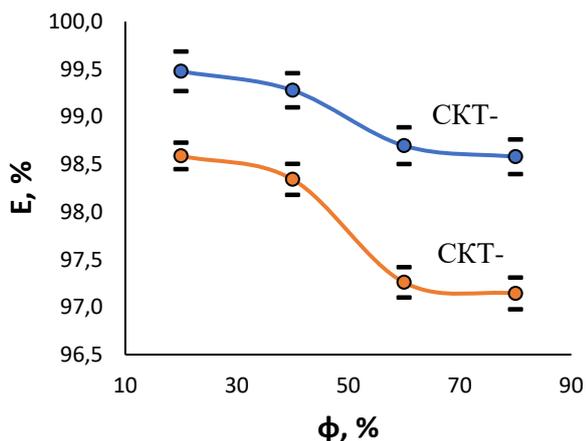


Рис. 1. Влияние относительной влажности газового потока на эффективность улавливания молекулярного йода

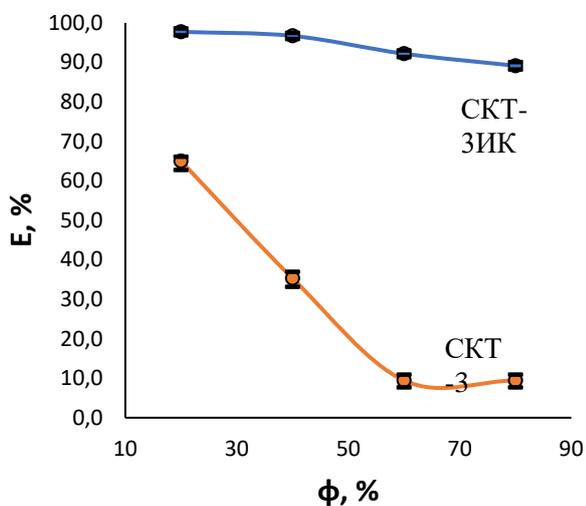


Рис. 2. Влияние относительной влажности газового потока на эффективность улавливания йодистого метила

Сравнивая эффективность улавливания радиоида в молекулярной форме и радиоактивного метилиодида, можно сделать вывод о том, что радиоид в молекулярной форме удаляется из

газового потока существенно эффективнее метилиодида во всем исследуемом диапазоне влажности даже неимпрегнированным сорбентом. Кроме того, стоит отметить, что эффективность эта выше, чем у СКТ-ЗИК по отношению к радиоактивному метилиодиду.

Заключение

Полученные данные позволяют сделать рекомендацию для всех нормативных документов, регламентирующих проведение стандартных испытаний иодных сорбентов по отношению к разнообразным химическим формам иода, возможность исключения проведения таких испытаний с молекулярным I_2 и ограничиться только испытаниями с молекулярным I_2 и ограничиться только метилиодидом, так как коэффициенты очистки этих веществ из паровоздушных потоков отличаются на порядок в пользу молекулярного иода при самых неблагоприятных условиях. Таким образом на основании успешных испытаний сорбента именно с иодистым метилом, можно с уверенностью утверждать, что эффективность удаления молекулярного иода этим же сорбентом будет на порядок выше.

Список литературы

1. Kovach J. L. History of radioiodine control //Proc. of 25th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference. – 1998. – С. 304-319.
2. González-García C. M., González J. F., Román S. Removal efficiency of radioactive methyl iodide on TEDA-impregnated activated carbons //Fuel processing technology. – 2011. – Т. 92. – №. 2. – С. 247-252.
3. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука. 399 с. – 1985.
4. Magomedbekov E. P., Obruchikov A. V. A method for properties evaluation of activated charcoal sorbents in iodine capture under dynamic conditions //Nuclear Engineering and Technology. – 2019. – Т. 51. – №. 2. – С. 641-645.
5. Но К. et al. Adsorptive removal of gaseous methyl iodide by triethylenediamine (TEDA)-metal impregnated activated carbons under humid conditions //Journal of hazardous materials. – 2019. – Т. 368. – С. 550-559.

УДК 621.039.73

Чалышева Н.Д., Белова К.Ю., Фими́на С.А., Винокуров С.Е.

Отверждение боросодержащего кубового остатка атомных электростанций в магний-калий-фосфатный компаунд

Чалышева Наталия Дмитриевна, младший научный сотрудник лаборатории радиохимии,
e-mail: tasha.chalysheva@gmail.com;

Белова Ксения Юрьевна, младший научный сотрудник лаборатории радиохимии;

Фими́на Светлана Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиохимии;

Винокуров Сергей Евгеньевич, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе; ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, д.19.

Синтезированы образцы магний-калий-фосфатного компаунда, содержащие имитатор боросодержащего кубового остатка после концентрирования жидких радиоактивных отходов атомных электростанций. Определены фазовый состав полученных образцов, их прочность на сжатие, устойчивость к термическим циклам, водостойкость и устойчивость к выщелачиванию ^{137}Cs . Исследовано влияние волластонита на свойства компаунда. Продемонстрирована возможность отверждения до 14 масс.% солей имитатора кубового остатка в компаунд, содержащий 15–20 масс.% волластонита. Показатели качества полученного компаунда соответствуют действующим нормативным требованиям к компаунду для отверждения радиоактивных отходов.

Ключевые слова: магний-калий-фосфатная матрица, отверждение, боросодержащие жидкие радиоактивные отходы, показатели качества.

Solidification of nuclear power plant boron-containing evaporator bottoms in magnesium potassium phosphate compound

Chalysheva N.D., Belova K. Yu., Fimina S.A., Vinokurov S.E.

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

Magnesium potassium phosphate compound samples containing boron-containing evaporator bottoms simulant after concentration of liquid radioactive waste from nuclear power plants were synthesized. The phase composition of the obtained samples, their compressive strength, resistance to thermal cycling, water resistance and resistance to ^{137}Cs leaching were determined. The effect of wollastonite on the properties of the compound was investigated. The possibility of solidification of up to 14 wt.% of evaporator bottoms simulant salts in compound containing 15–20 wt.% of wollastonite was demonstrated. The quality parameters of the obtained compound meet the current regulatory requirements to the compound for solidification of radioactive waste.

Key words: magnesium potassium phosphate matrix, solidification, boron-containing liquid radioactive waste, quality indicators.

Введение

При эксплуатации атомных электростанций (АЭС) образуются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), загрязненные продуктами деления, радионуклидами коррозионного происхождения, различными веществами, используемыми для поддержания водно-химического режима и дезактивации оборудования [1,2]. Образующие ЖРО упаривают, а кубовый остаток (КО) подлежит кондиционированию путем перевода в устойчивую твердую форму. Известны методы глубокого упаривания КО до получения твердых солей, ионоселективной очистки КО от радионуклидов, технологии остекловывания и отверждения КО с использованием вяжущих материалов. При этом выделяют следующие существенные недостатки данных методов: высокие растворимость и коррозионная активность солевого остатка при глубоком упаривании КО; сложная технология и необходимость захоронения высокоактивного сорбента при использовании метода ионоселективной очистки КО; высокая температура процесса, унос

радионуклидов в газовую фазу, относительно высокие энергозатраты на плавление стекла, сложность проведения технологического процесса и необходимость использования специального газоочистного оборудования, короткий срок службы оборудования и образование вторичных радиоактивных отходов (РАО) при остекловывании КО [2,3].

Отверждение КО с использованием вяжущих материалов является наиболее перспективным, дешевым и безопасным низкотемпературным методом. При этом в случае цементирования КО недостатком является невысокая (не более 10 масс.%) степень включения солей КО в компаунд, а также его низкая водостойчивость [4]. В то же время рассматриваются другие вяжущие материалы, к которым относится магний-калий-фосфатная (МКФ) матрица, получаемая при комнатной температуре и атмосферном давлении [3-5]. Ранее нами была показана эффективность низкотемпературной минералоподобной МКФ матрицы для иммобилизации РАО различного происхождения,

уровня активности, химического и радионуклидного состава [6].

Таким образом, цель данного исследования заключалась в апробации МКФ матрицы для отверждения имитатора высокосолевого боросодержащего КО, включая определение показателей качества получаемых компаундов.

Экспериментальная часть

Синтез образцов компаунда, содержащего имитатор боросодержащего КО, проводили при комнатной температуре согласно методике, описанной ранее в работе [7], путем отверждения частично растворенных в бидистиллированной воде NaNO_3 (ООО ТД «ХИММЕД», Россия), KNO_3 (ООО «АО Реахим», Россия) и H_3BO_3 (ООО «АО Реахим», Россия), при массовом отношении компонентов $\text{MgO}:\text{H}_2\text{O}:\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:2:3$. Содержание солей NaNO_3 , KNO_3 , H_3BO_3 в имитаторе КО составляло 412,0, 172,4 и 415,5 г, соответственно, на 1 л H_2O . В работе использовали MgO (ООО «Русский химик», Россия), предварительно прокаленный при 1300°C в течение 3 часов, характеристики которого приведены в работе [8], и KH_2PO_4 (ООО ТД «ХИММЕД», Россия), размолотый до размера частиц не более 0,25 мм.

Ранее в работе [7] было показано, что устойчивость компаунда может быть повышена при введении различных минеральных модификаторов, поэтому синтезировали также образцы, содержащие волластонит (CaSiO_3 , FW-200, Nordkalk, Финляндия) с размером частиц $<0,16$ мм.

Для исследования водоустойчивости МКФ компаунда готовили образцы, содержащие ^{137}Cs . Для повышения устойчивости компаунда к выщелачиванию цезий переводили в нерастворимое соединение путем внесения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ООО «АО Реахим», Россия) с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ООО ТД «ХИММЕД», Россия) в имитатор КО в количестве 2,0% от массы компаунда (0,82 масс.% и 1,19 масс.%, соответственно). Удельная активность ^{137}Cs в имитаторе КО составила $3,2 \cdot 10^7$ Бк/л.

В результате выполненных экспериментальных работ получили образцы компаунда кубической формы с размерами $2 \times 2 \times 2$ см, содержащие до 25 масс.% солей имитатора боросодержащего КО и до 20 масс.% волластонита, которые выдерживали при комнатной температуре и атмосферном давлении не менее 14 суток для набора прочности.

Фазовый состав образцов изучали методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (РД) на дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония). Расшифровку полученных данных и фазовую диагностику образцов проводили с использованием программного пакета Jade 6.0 (MDI, США) с подключенной порошковой базой данных PDF-2.

Прочность на сжатие образцов МКФ компаунда определяли на испытательной машине Cybertronic 500/50 кН (Testing Bluhm & Feuerherdt GmbH, Германия). Определение устойчивости к 30 термическим циклам замораживания/оттаивания (в диапазоне температур от -40 до $+40^\circ\text{C}$) проводили с

использованием тест-камеры тепла и холода МК-53 (Binder, Германия). Водоустойкость образцов оценивали по прочности на сжатие после погружения образцов в воду в соответствии с НП-019-15 [9]. Для этого образцы погружали в бидистиллированную воду на 90 сут. без смены раствора.

Водоустойчивость МКФ компаундов исследовали в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [10]. Условия теста: монолитные образцы (площадь поверхности – 24 cm^2); выщелачиватель – бидистиллированная вода (объем – 200 мл); температура – $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$; продолжительность выщелачивания – 30 сут. Содержание ^{137}Cs в растворах после выщелачивания определяли методом гамма-спектрометрии на спектрометре с детектором из высококачистого германия GC 1020 (Canberra Ind, США).

Результаты и обсуждения

При исследовании фазового состава образцов компаунда, полученных при отверждении имитатора боросодержащего КО с использованием МКФ матрицы, установлено, что кристаллическая фосфатная фаза струвита-К обнаружена в образцах, содержащих до 15 масс.% солей (рис.1). При этом в этих образцах отмечено уменьшение содержания кристаллической фазы струвита-К при увеличении наполнения компаунда солями имитатора КО, а в случае 15 и более масс.% солей – фаза струвита-К отсутствовала (рис.1). Таким образом установлено, что допустимое наполнение компаунда солями имитатора боросодержащего КО составляет не более 14 масс.%.

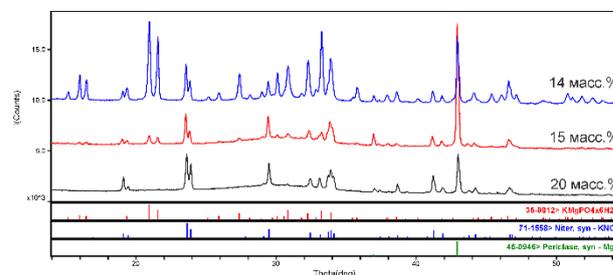
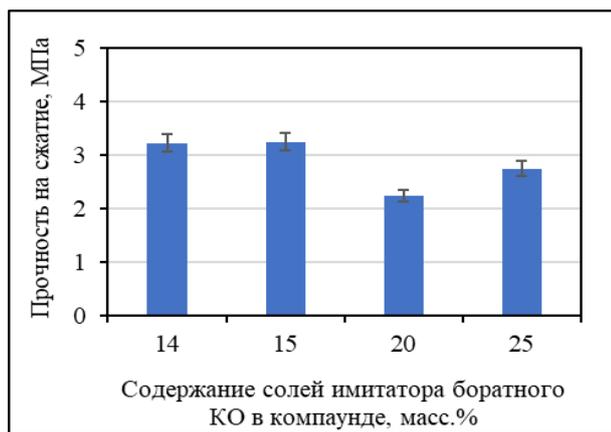
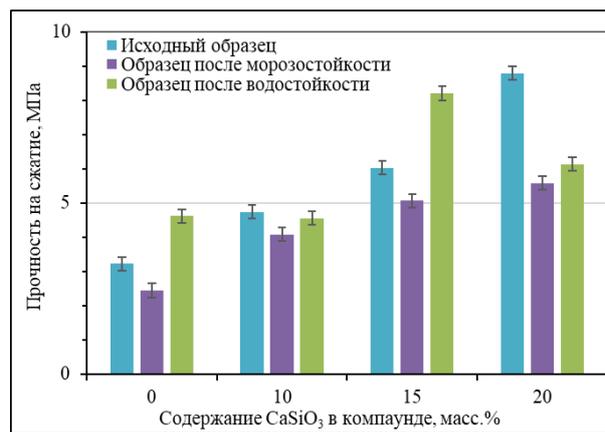


Рис.1. Рентгеновские дифракционные картины образцов МКФ компаунда, содержащих имитатор боросодержащих КО.

Показано, что прочность на сжатие всех полученных образцов компаунда, содержащих имитатор боросодержащего КО, составляет около 3 МПа (рис.2а), что ниже нормативных требований для отвержденных РАО (не менее 4,9 МПа [9]). Отмечено, что введение волластонита в состав компаунда, содержащего 14 масс.% солей имитатора КО, приводит к повышению прочности на сжатие образцов в 1,5–3 раза (рис.2б). При этом только при введении 15–20 масс.% CaSiO_3 прочность на сжатие образцов соответствует нормативным требованиям для отвержденных РАО, в том числе после исследования их устойчивости к 30 термическим циклам замораживания/оттаивания и водоустойкости (рис.2б).



а)



б)

Рис.2. Механическая прочность образцов МКФ компаунда, содержащих имитатор боросодержащих КО.

Установлено, что интегральная скорость выщелачивания ^{137}Cs из компаунда, содержащего 14 масс.% солей имитатора КО, 2 масс.% ферроцианида калия-никеля и 15 масс.% волластонита, составляет около $6 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут) за 30 суток контакта образцов с водой, что соответствует нормативным требованиям к отвержденным РАО 3 класса (для цементного компаунда – не более 10^{-3} г/(см²·сут) [9]). Следует отметить, что полученные значения скорости выщелачивания ^{137}Cs ниже значений, полученных при выщелачивании из компаунда, содержащего 5,3·10⁻³ масс.% $\text{K}_{1,33}\text{Ni}_{1,33}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 20%-ный избыток MgO, которая составляет $2,4 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут) за 28 суток контакта образцов с водой [5].

Заключение

Продемонстрирована возможность отверждения до 14 масс.% солей имитатора боросодержащего кубового остатка в МКФ компаунд, содержащий 15–20 масс.% волластонита. Показатели качества получаемого компаунда соответствуют нормативным требованиям к компаунду для отверждения ЖРО.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-73-10202, <https://rscf.ru/project/22-73-10202/>.

Список литературы

1. Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А., Савкин А.Е., Лашенов С.М. Обращение с кубовыми остатками АЭС // Атомная энергия. – 2000. – Т.89, №5. – С.365–372.
2. Сорокин В.Т., Павлов Д.И., Кашеев В.А., и др. Научные и проектные аспекты остекловывания жидких радиоактивных отходов АЭС с ВВЭР-1200 // Радиоактивные отходы. – 2020. – №2(11). – С.56–65.
3. Сорокин В.Т. Обоснование безопасности захоронения солевого плава, образующегося на установках глубокого упаривания АЭС, размещенного в контейнерах НЗК-150-1,5П // Радиоактивные отходы. – 2019. – №2(7). – С.31–40.

4. Кононенко О.А., Милютин В.В., Макаренко В.И. Матрицы на основе струвитов для отверждения высокосолевого боросодержащих жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. – 2021. – Т. 63, № 5. – С.492–500.

5. Kononenko O.A., Milyutin V.V., Makarenkov V.I., Kozlitsin E.A. Immobilization of NPP evaporator bottom high salt-bearing liquid radioactive waste into struvite-based phosphate matrices // J. Hazard. Mater. – 2021. – V. 416. – P.125902.

6. Винокуров С.Е., Куликова С.А. Магний-калий-фосфатная матрица для отверждения радиоактивных отходов: от научных исследований до практического использования в России // Химическая промышленность сегодня. – 2019. – №3. – С.34–39.

7. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф. Магнийкалийфосфатный компаунд для иммобилизации радиоактивных отходов: фазовый состав, структура, физико-химическая и гидролитическая устойчивость // Радиохимия. – 2018. – Т. 60, № 1. – С.66–73.

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

9. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15) (утвержден приказом Ростехнадзора №242 от 27.06.2015 с изменениями от 13.09.2021 приказ Ростехнадзора №299).

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

УДК 621.039.322

Шимко В.Г., Вораксо И.А., Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Ефимова И.О.

Катализаторы на основе оксидов церия и никеля в реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды в контактных устройствах мембранного типа

Шимко Виталий Георгиевич, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ);

Вораксо Иван Андреевич, аспирант 4 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: vorakso.i.a@muctr.ru;

Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Растунова Ирина Леонидовна, д.т.н., доц., профессор кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Ефимова Ирина Олеговна, студентка 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ);

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

В статье представлены экспериментальные данные по определению массообменных характеристик изотопного обмена углекислого газа и жидкой воды в контактных устройствах мембранного типа с катализаторами на основе оксидов церия и никеля. Также приведено сравнение активности данных катализаторов с промышленным катализатором НТК-10-2ФМ, состоящего из смеси оксидов меди, цинка, алюминия и кальция.

Ключевые слова: химический изотопный обмен (ХИО), гетерогенный катализатор, система вода-углекислый газ, контактные устройства мембранного типа (КУМТ)

Catalysts based on cerium and nickel oxides in the isotopic exchange reaction between carbon dioxide and water vapor in membrane-type contact devices

Shimko V.G., Vorakso I.A., Rastunova I.L., Chebotov A.Yu., Efimova I.O.

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

The article presents experimental data on the determination of mass-transfer characteristics of isotopic exchange of carbon dioxide and liquid water in membrane-type contact devices with catalysts based on cerium and nickel oxides. A comparison of the activity of these catalysts with the industrial catalyst NTK-10-2FM, consisting of a mixture of copper, zinc, aluminum and calcium oxides, is also given.

Keywords: chemical isotope exchange (ChIE), heterogeneous catalyst, water-carbon dioxide system, membrane-type contact device (MCD).

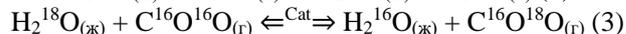
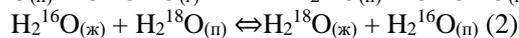
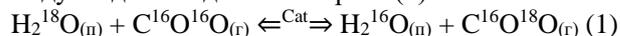
Введение

Наиболее распространёнными промышленными методами разделения изотопов кислорода являются ректификация воды под вакуумом ($\alpha = 1,0063$ при $T = 343\text{K}$ и $P = 31$ кПа) и низкотемпературная ректификация молекулярного кислорода ($\alpha = 1,0062$ при $T = 78,8\text{K}$) [1]. Перспективным методом получения тяжёлого кислорода является химический изотопный обмен (ХИО). Наиболее благоприятной по термодинамике ($\alpha = 1,042$ при $T = 298$ K) и химическим свойствам образующих её веществ является система вода-углекислый газ [1]. Особенностью данной системы является концентрирование тяжёлого изотопа в газовой фазе, что нетипично для процессов изотопного обмена.

В промышленности этот метод не нашёл применения из-за плохой кинетики, обусловленной малой растворимостью ($0,878$ мл/100г H_2O) и низкой скоростью сольватации углекислого газа в воде. Для улучшения растворимости диоксида углерода в воде можно использовать активирующие добавки, но это сильно усложняет аппаратное оформление ввиду необходимости обеспечения циркуляции таких добавок [1].

Существует и другой подход к реализации данной системы. Он предполагает проведение реакции в

парогазовой фазе с использованием гетерогенного катализатора, тогда реакция химического изотопного обмена проходит в две стадии: на активных центрах катализатора протекает каталитический изотопный обмен (КИО) между углекислым газом и парами воды (1), далее протекает фазовый изотопный обмен (ФИО) между жидкой водой и её парами(2).



Для проведения такой реакции необходимо изолировать активные центры катализатора от жидкой воды, поэтому катализатор должен либо иметь гидрофобную поверхность, либо быть пространственно отделен от жидкой воды. Для проведения такой реакции могут использовать либо гидрофобные гетерогенные катализаторы в классических вертикальных колоннах, либо контактные устройства мембранного типа (КУМТ) (см. рис. 1), в которых осуществляется пространственное разделение активных центров катализатора от жидкой воды. В настоящий момент в литературе гидрофобные катализаторы, подходящие для исследуемого процесса мало изучены.

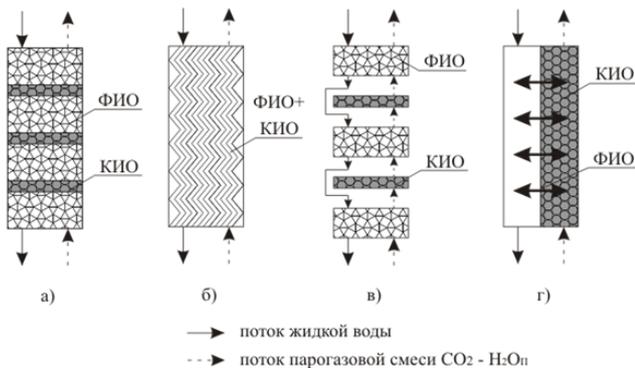


Рис. 1. Принципиальные схемы контактных устройств различного типа [1].

- а) контактное устройство с нерегулярной насадкой;
- б) контактное устройство с регулярной насадкой;
- в) двухкамерное тарельчатое контактное устройство;
- г) контактное устройство мембранного типа

Для реализации данного процесса необходимо найти подходящий, эффективный катализатор. Ранее для стадии каталитического изотопного обмена был подобран катализатор НТК-10-2ФМ, результаты экспериментов по определению его активности, а также характеристики и состав катализатора представлены в работе [3].

Экспериментальная часть

В данной работе рассмотрены катализаторы: NiO/Al₂O₃, Ce₂O₃/Al₂O₃. В качестве метода нанесения оксидов металлов на подложку из оксида алюминия был использован метод термического разложения

солей нитратов соответствующих металлов. В работе [4] представлены характеристики поверхности и активность катализатора на основе оксида церия.

Эксперименты по определению массообменных характеристик ХИО в КУМТ

Для всех трёх образцов было проведено определение активности катализаторов (табл. 1), а затем для определения влияния активности катализатора на массообменные характеристики процесса ХИО между углекислым газом и водой в КУМТ были проведены эксперименты с синтезированными катализаторами Ce₂O₃/Al₂O₃ и NiO/Al₂O₃, повторяющие серию экспериментов, проведённых для КУМТ с катализатором НТК-10-2ФМ, представленную в работе [5].

В парогазовое пространство КУМТ помещалось 6 см³ катализатора, была проведена серия экспериментов при атмосферном давлении, температуре 65, 75 и 85 °С, мольном отношении потоков равном λ=1,05, потоке углекислого газа 18,5 нл/ч. В каждом эксперименте производилось по 4-5 отборов проб. Изотопный анализ воды и углекислого газа проводился масс-спектрометрическим методом на приборе МИ-1309.

По результатам изотопного анализа рабочих веществ графоаналитическим методом по диаграмме Мак Кабэ – Тиле определяли следующие массообменные характеристики: число теоретических ступеней разделения (ЧТСР) n, число единиц переноса (ЧЕП) N_x и коэффициент массопередачи K_{оx} (м/с).

Таблица 1. Сравнение активности катализаторов при T=75°С

Название катализатора	Tr, °С	Tнас, °С	G, нл/ч	k, с ⁻¹	R _{ИО} , моль/(м ³ с),
Ce ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ [4]	75	60	26,6	1,04±0,10	6,38±0,64
NiO/Al ₂ O ₃				4,98±0,55	30,5±3,4
НТК-10-2ФМ [3]				2,35±0,35	14,4±2,2

На рисунке 2 представлена температурная зависимость ЧТСР в зависимости от использованного катализатора, на рисунке 3 – температурная зависимость ЧЕП, а на рисунке 4 – температурная зависимость коэффициента передачи.

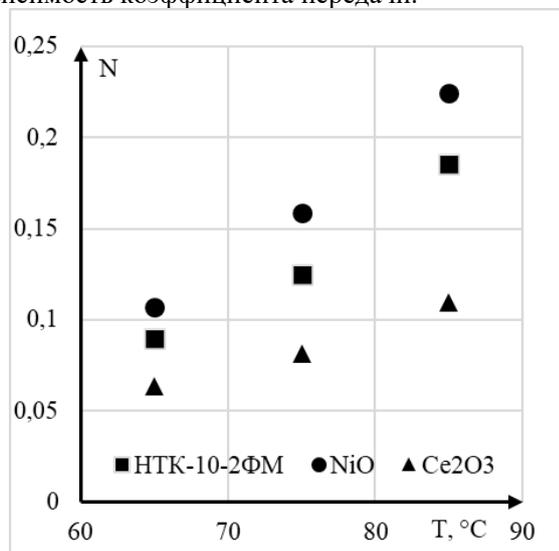


Рис. 2. Температурная зависимость ЧТСР в КУМТ с различными катализаторами

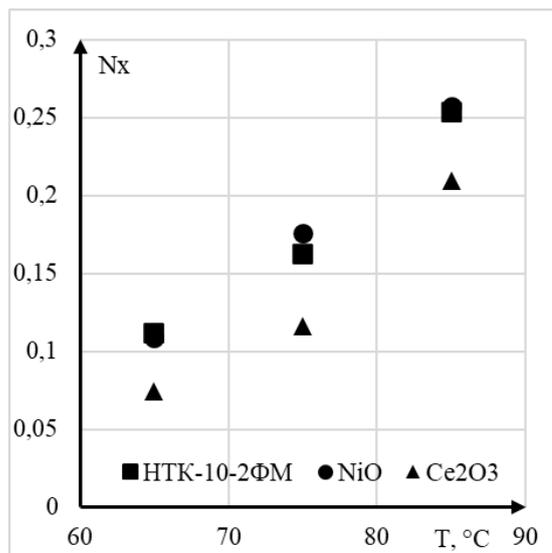


Рис. 3. Температурная зависимость ЧЕП в КУМТ с различными катализаторами

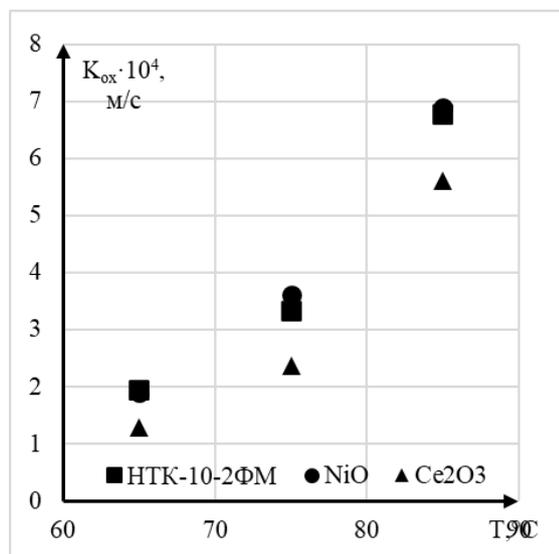


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента массопередачи в КУМТ с различными катализаторами

Из графиков видно, что повышение температуры на 20К позволяет увеличить коэффициент массопередачи более чем в 3 раза, а число теоретических ступеней разделения и число единиц переноса – примерно в 2 раза.

Наилучшие массообменные характеристики процесса ХИО в КУМТ наблюдаются при использовании катализатора на основе оксида никеля, который является наиболее активным катализатором реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды на данный момент. При использовании в КУМТ катализатора $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, значения активности которого в 5 раз меньше, чем у $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, наблюдаются значительно более низкие значения массообменных характеристик. Следовательно, на сопротивление массопереносу процесса изотопного обмена между углекислым газом и жидкой водой в КУМТ наряду с процессами, происходящими в мембране, большое влияние оказывает активность катализатора.

Определение наблюдаемой энергии активации.

Для определения наблюдаемой энергии E_A активации процесса химического изотопного обмена в КУМТ построили температурную зависимость коэффициента массопередачи в аррениусовских координатах. Полученные температурные зависимости представлены на рисунке 5. E_A рассчитывали, как произведение универсальной газовой постоянной на тангенс угла наклона температурной зависимости, взятый с противоположным знаком.

Значения наблюдаемой энергии активации при данных условиях составили: $E_A(\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3) = 64,9 \pm 4,5$ кДж; $E_A(\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3) = 73,8 \pm 5,2$ кДж; $E_A(\text{НТК-10-2ФМ}) = 62,9 \pm 3,1$ кДж. Полученные значения наблюдаемой энергии активации процесса практически совпадают в пределах точности определения, а их абсолютные значения

свидетельствуют о том, что лимитирующая стадия процесса лежит в переходной области.

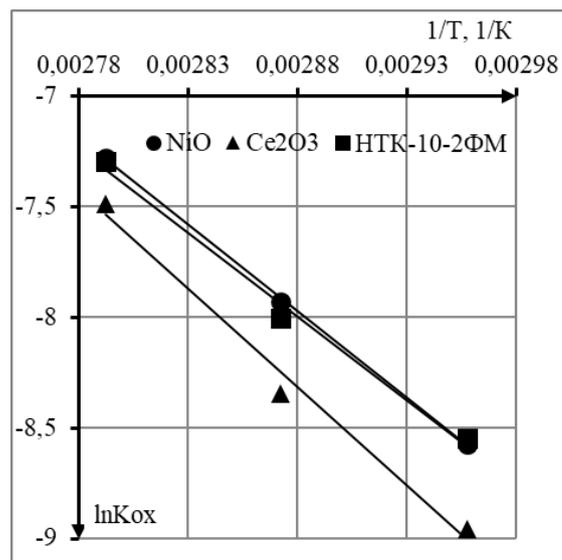


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента массопередачи

Катализатор на основе оксида никеля на данный момент является наиболее перспективным для применения в процессах химического изотопного обмена между углекислым газом и водой.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030».

Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах // М.: ИзДАТ, 2003. 376 с.
2. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2 375 107. Рос. Федерация. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.
3. Курчева Т.А., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Изотопный обмен кислорода между углекислым газом и водой на гетерогенном катализаторе // Успехи в химии и химической технологии. 2021. №9. С. 1-3.
4. Вораксо И.А. Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Вартамян М.А., Марянян Д.А., Шимко В.Г. Каталитическая активность оксидов лантаноидов, нанесённых $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в реакции изотопного обмена кислорода между углекислым газом и парами воды // Химическая промышленность сегодня. 2023. № 6. С.59-66.
5. Вораксо И.А., Шушакова А.А., Курчева Т.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Исследование влияния температуры и скорости парогазового потока на эффективность массообмена между углекислым газом и водой в контактном устройстве мембранного типа // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. XXXIV. №9 (219). С. 75-7

УДК 544.032

Быстров И.Д., Булатников Д.А., Попов Д.А., Малкин А.И., Чижевская С.В.

Синтез композиционного порошка «Ti-2B» механическим легированием компонентов в эмульсионной среде

Быстров Игорь Денисович – студент 5 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; byistrov_igor@mail.ru;

Булатников Дмитрий Александрович – аспирант 3 курса;

Попов Дмитрий Александрович – старший научный сотрудник;

Малкин Александр Игоревич – д.ф.-м.н. зав. лабораторией физико-химической механики и механохимии;

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

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, ул. Миусская площадь, д.9;

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия, 119071, Ленинский проспект, 31 корп. 4

Показана возможность синтеза методом механического легирования с применением эмульсионных сред композиционных порошков «Ti-2B» с преимущественно сферической формой частиц. Изучено влияние продолжительности измельчения на фракционный состав и структурно-морфологические свойства порошковых композиций.

Ключевые слова: энергонасыщенные материалы, композиционные порошки, титан, бор, механическое легирование

Synthesis of Ti-2B composite powder by mechanochemical alloying of components in emulsion

Bystrov I.D.¹, Bulatnikov D.A.², Popov D.A.², Malkin A.I.², Chizhevskaya S.V.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

²The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

The possibility of synthesis by mechanical alloying using emulsion media of composite powders "Ti-2B" with a predominantly spheroidal particle shape is shown. The effect of the grinding time on the fractional composition and structural and morphological properties of powder compositions has been studied.

Keywords: energy-rich materials, composite powders, titanium, boron, mechanical alloying

Теоретическая часть

Энергонасыщенными материалами принято называть соединения и вещества, в результате реакции которых происходит существенное выделение тепловой энергии. Борсодержащие композиционные порошки, обладающие высокими значениями теплот превращения и сгорания в воздушной среде, являются перспективными наполнителями для таких материалов [1]. Одним из распространенных и энергоэффективных борсодержащих наполнителей является состав «Ti-2B».

Наиболее технологически простым методом синтеза такого композиционного порошка является механохимическое легирование титана бором при совместной механообработке порошков. Более твердые субмикронные частицы бора внедряются в крупные и пластичные частицы титана [2].

Варьируя параметры процесса (интенсивность, продолжительность обработки, состав среды измельчения, материал и количество мелющих тел), можно получать композиционные порошки с заданными характеристиками. Наряду с режимом механообработки на свойства конечного продукта существенное влияние оказывает природа исходных реагентов (размер и морфология частиц, их физические и химические свойства) [3].

Контролировать структурно-морфологические свойства композиционных частиц затруднительно ввиду того, что зачастую продуктом механохимического легирования является порошок с частицами пластинчатой формы и неоднородным гранулометрическим составом. Одним из решений проблемы является проведение механообработки в эмульсионной среде ацетонитрил-гексан [4]. В процессе такой обработки происходит формирование капель дисперсионной фазы, смачивающей частицы композиционного порошка лучше, чем дисперсионная среда, что способствует переносу порошковых частиц внутрь капли до ее полного заполнения.

Цель настоящей работы – синтез композиционного порошка «Ti-2B» с однородным гранулометрическим составом из частиц преимущественно сферической формы.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали порошки титана марок ПТС-1 и ПТМ-1 и аморфного бора марки Б-99В. Синтез композиционных порошков проводили в лабораторной планетарной шаровой мельнице «Активатор 4М» с водяным охлаждением в два этапа. Загрузка порошковой смеси составляла 100 г. Соотношение масс порошков и мелющих тел (шары из стали ШХ15, размер 12 мм)

составляло 1:3 и 1:6 для первой и второй стадии соответственно.

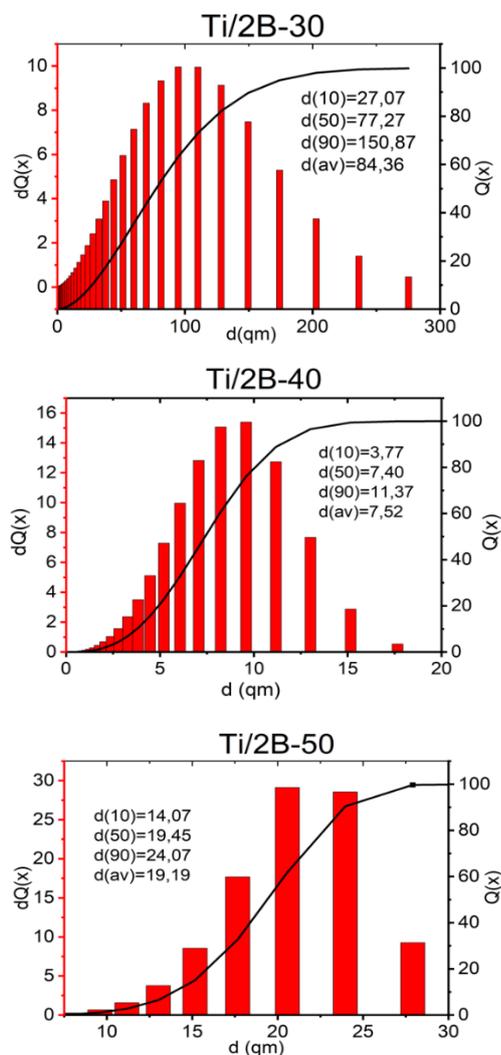
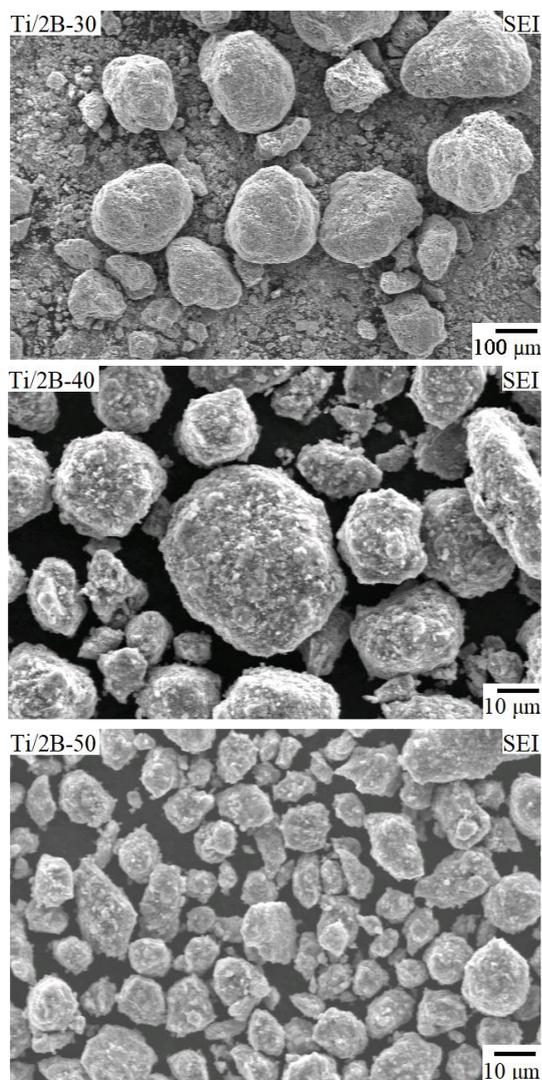
На первом этапе (гомогенизация исходных компонентов) механообработку проводили в течение 15 мин в среде поверхностно-инактивного гексана, на втором – 30-60 мин (шаг 10 мин) в эмульсии ацетонитрил-гексан (1:5 по объему), стабилизированной 5 % масс. фторкаучука ФПМ-26-30. Образцы обозначены: Ti/2B-0, Ti/2B-30; Ti/2B-40; Ti/2B-50; Ti/2B-60.

Структурно-морфологические исследования полученных порошков проводили методом сканирующей микроскопии на микроскопе JSM-6060A, снабженном энергодисперсионной приставкой для рентгеноспектрального микроанализа EDAX. Энергия первичного электронного пучка – 15 кэВ, ток на образце – 1 нА, угол между поверхностью образца и детектором – 40°. Для оценки качества внедрения бора в матрицу титана с помощью установки Mesarol Automatique готовили металлографические шлифы из эпоксидной смолы ЭД-20. Гранулометрический состав устанавливали

методом жидкофазной лазерной дифрактометрии с помощью приборного комплекса Windtrack 3000. Фазовый состав порошковых проб исследовался с помощью установок Empyrean и Stoe Humber G670 в интервале углов 5...140°.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии проб композиционных порошков, полученных при разной продолжительности второй стадии механообработки. Формирование агрегатов сфероидальной формы начинается после 30 минут процесса. При этом имеет место образование высокопористых крупных сфероидальных агрегатов, имеющих низкую механическую устойчивость. Увеличение продолжительности механообработки приводит к уменьшению среднеобъемного размера сфероидальных агрегатов и повышению их прочности. При обработке ≥ 60 и более минут происходит разрушение сфероидальных агрегатов до частиц изометрической формы, вследствие израсходования ацетонитрила.



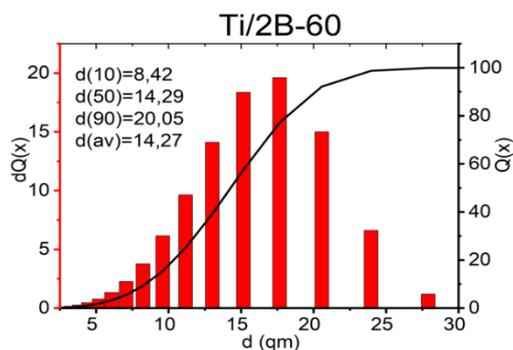
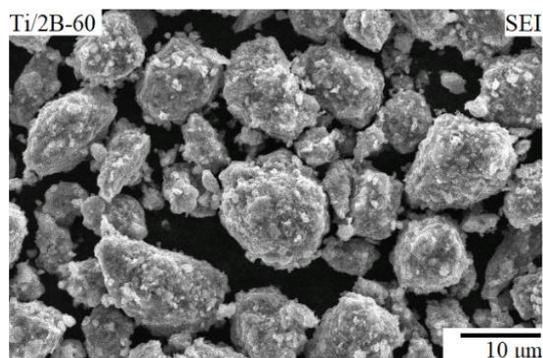


Рис. 1. Влияние продолжительности механообработки на морфологию агрегатов композиционного порошка «Ti-2B» и его гранулометрический состав

Результаты лазерной гранулометрии (рис. 1) находятся в хорошем согласовании с данными сканирующей электронной микроскопии. Наиболее узкое распределение частиц по размерам имеют образцы Ti/2B-40 и Ti/2B-50. Образец Ti/2B-40 обладает наилучшими морфологическими и гранулометрическими характеристиками.

На рисунке 2 представлена микрофотография металлографического шлифа образца Ti/2B-40. Светлые области соответствуют фрагментам титана, темные – включения частиц бора в частицы титана.

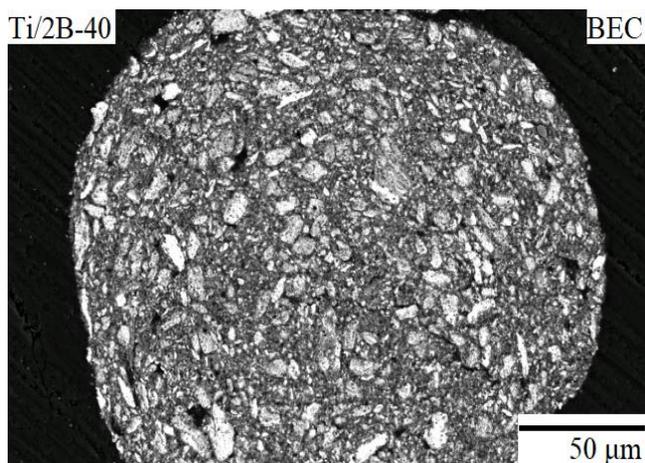


Рис. 2. Микрофотография сфероидальной частицы в образце Ti/2B-40

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 3) образца Ti/2B-40 установлено, что самые интенсивные рефлексы соответствуют титану, фазы боридов не обнаружено. В области ~44,5 град. зафиксирована фаза α -железа, которая появляется вследствие намола материала барабанов и мелющих тел. Кроме того, в области углов ~59 град. Обнаружена фаза, предположительно, дигидрида титана, появление которой обусловлено механолизом среды измельчения

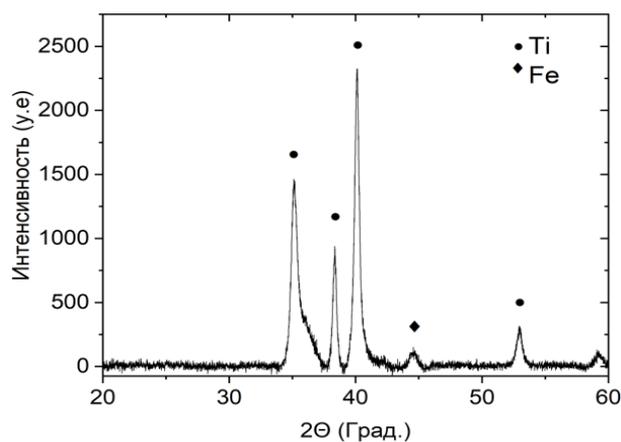


Рис. 3. Рентгенограмма образца Ti/2B-40

Заключение

Показана возможность механохимического синтеза в активаторе композиционного порошка «Ti-2B» с контролируемым фракционным составом из частиц преимущественно сфероидальной формы. Оптимальная продолжительность механообработки в выбранных условиях составляет 40 минут.

Список литературы

1. Мельников В.Э. Современная пиротехника. Москва: 2014, 480 с.
2. Похил П.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972, 294 с.
3. Малкин А.И., Клюев В.А., Попов Д.А. и др. Физико-химическая механика синтеза борсодержащих композиционных порошков // Ж. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 364-370.
4. Mikhaylo A. Trunov, Vern K. Hoffmann, Mirko Schoenitz, Edward L. Dreizin Combustion of Boron-Titanium nanocomposite powders in different environments // J. of Propulsion and Power. 2008. Vol. 24. No. 2. P. 184-191

УДК 621.039.75

Козлов П.П., Шмельков А.А., Тюпина Е.А.

Влияние различных добавок на прочностные характеристики белого цемента как матрицы для иммобилизации имитаторов САО ростовской АЭС

Козлов Павел Павлович – аспирант 2-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; kozlov.p.p@muctr.ru.

Шмельков Александр Андреевич – выпускник кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Тюпина Екатерина Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

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

Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9.

В результате работы выявлены оптимальные составы компаундов на основе белого цемента для иммобилизации САО Ростовской АЭС. В ходе изучения влияния минеральных добавок на механическую прочность компаундов при испытаниях на сжатие было установлено, что введение цеолита в состав композиции приводит к увеличению прочности на 15-40%, в то время как влияние дозирования каолина и бентонита на данный показатель оказало несущественный эффект.

Ключевые слова: цементирование, радиоактивные отходы, белый цемент, цеолит, бентонит, каолин

INFLUENCE OF VARIOUS ADDITIVES ON THE STRENGTH OF WHITE CEMENT AS A MATRIX FOR IMMOBILIZATION OF ILW SIMULATORS OF ROSTOV NPP

Kozlov P.P., Shmelkov A.A., Tyupina E.A.

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

As a result of the work, the optimal compositions of compounds based on white cement for the immobilization of the Rostov NPP ILW were identified. In the course of studying the influence of mineral additives on the mechanical strength of compounds during compression tests, it was found that the introduction of zeolite into the composition leads to an increase in strength by 15-40%, while the influence of dosing kaolin and bentonite on this indicator had an insignificant effect.

Key words: cementation, radioactive waste, white cement, zeolite, bentonite, kaolin

Введение

Развитие атомной энергетики и радиохимической промышленности приводит к увеличению объемов и разнообразия радиоактивных отходов (РАО). Поэтому очень важной и актуальной задачей становится эффективное обращение с РАО. Цементные материалы нашли своё широкое применение при окончательной изоляции РАО в приповерхностных (ППЗРО) и глубинных пунктах захоронения РАО (ПГЗРО) в качестве надёжных барьеров, препятствующих миграции радионуклидов в окружающую среду [1, 2]. Перед окончательной изоляцией РАО их переводят в твёрдую и пригодную для захоронения форму. Для этого применяются два основных метода: для высокоактивных отходов (ВАО) – остекловывание, для низко- (НАО) и среднеактивных отходов (САО) – цементирование. Основными преимуществами иммобилизации РАО в цемент являются высокая доступность сырья, простота осуществления включения РАО в матрицу, возможность иммобилизации как жидких, так и твёрдых отходов, а также отсутствие пластичности и негорючесть конечного продукта [3]. В то же время, цементирование РАО не лишено недостатков: относительно невысокой степени включения отходов в матрицу, низкое сокращение объёма РАО и недостаточная надёжность фиксации радионуклидов в структуре компаунда [3]. В качестве альтернативного цементированию метода иммобилизации РАО в настоящее время исследуется

применение магний-калий-фосфатных компаундов (МКФ) в виду более высокой степени включения отходов в матрицу и ряда других преимуществ [4, 5].

К цементным матрицам, потенциально пригодным для отверждения РАО, предъявляют ряд требований, установленных государственными стандартами. Основные из них [3] – прочность на сжатие не менее 4,9 МПа и скорость выщелачивания, значения которой не должны превышать $1 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут).

Основным вяжущим, использующимся для цементирования РАО является серый портландцемент. В данной работе рассматривается возможность его замены на белый портландцемент, поскольку, согласно литературным источникам, белые цементы прочнее серого в 3-4 раза [6]. Такое различие объясняется более высоким содержанием в составе белого цемента минерала алита, который отвечает за марочную прочность цементного камня [3].

Для снижения скорости выщелачивания радионуклидов из цементной матрицы в мировой практике распространено дозирование сорбционных добавок в состав компаунда с РАО [3]. Как при переработке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) так и для наиболее надёжной фиксации радионуклидов в структуре компаунда при цементировании могут применяться природные алюмосиликатные и синтетические материалы: бентонитовые и каолиновые глины,

цеолиты, терморасширенный графит и д.р. [3, 7-12]. Монтмориллонит, породообразующий минерал бентонита, клиноптилолит, представитель группы природных цеолитов, и каолинит, обладая различным строением, имеют общее свойство – возможность селективно сорбировать и надежно фиксировать различные радионуклиды, в частности цезий-137 и стронций-90 [3].

Цементирование радиоактивных отходов непосредственно связано с рядом трудностей. Одна из них – высокая солевая нагрузка на вяжущий материал. Большинство из компонентов ЖРО не являются инертными наполнителями и могут вступать во взаимодействие с минералами цементного клинкера, влияя как на процесс гидратации цемента, так и свойства конечного продукта [3].

Цель настоящей работы заключается в изучении влияния минеральных модифицирующих добавок на механические свойства белого цемента как матрицы для иммобилизации имитаторов САО Ростовской АЭС.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований выбраны белые цементы, представленные на рынке Российской Федерации в виде следующих торговых марок: Artel (ЦЕМ II 52,5Н), Диана белый (ЦЕМ I 42,5Н), Axton (ЦЕМ II 42,5Н). Для сравнения выбран серый цемент – Диана серый (ЦЕМ III/A-III 42,5Н). Состав

имитаторов жидких радиоактивных отходов Ростовской АЭС подробно представлен в работе [13]. Для изготовления образцов цементных компаундов использовались растворцементное соотношение (Р/Ц) 1,1, что соответствует водоцементному соотношению (В/Ц) 0,7 и применяемое в практике отверждения ЖРО [3]. Солеосодержание включаемого в цементы раствора-имитатора САО составляло 600 г/л. Для ускорения схватывания образцов цементов, содержащих имитаторы САО, в их состав вводилось 10-30% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от массы сухих компонентов [14]. Отверждение образцов компаундов производилось в соответствии с ГОСТ 10180-2012 [15]. Определение предела прочности при испытаниях на сжатие производилось в соответствии с методикой МИ-18-02, разработанной на ФГУП «Радон» [16].

В качестве модифицирующей добавки выбраны природные сорбенты: цеолит «Сокирнит» (Сокирнитское месторождение), каолин марки LT-2Т (Латненское месторождение) и бентонит месторождения 10-й Хутор в количестве 10% от массы цемента. В работе использовали мелкую фракцию с размером частиц 0,08-0,17 мм.

Результаты и обсуждение

Для проведения исследования был осуществлён подбор оптимальных параметров цементирования растворов-имитаторов САО Ростовской АЭС, перечисленных в таблице 1.

Таблица 1. Состав композиций и параметры цементных растворов

№	Содержание солей, г/л	Содержание солей, % по массе компаунда	Р/Ц (В/Ц)	Добавка $\text{Ca}(\text{OH})_2$, % общей массы сухих компонентов	Время схватывания, сут	Оценка первичной прочности
1	600	19,64	1,1 (0,7)	-	не схватился	-
2		18,66		10	10	низкая
3		17,55		20	7	достаточная
4		16,31		30	2	достаточная

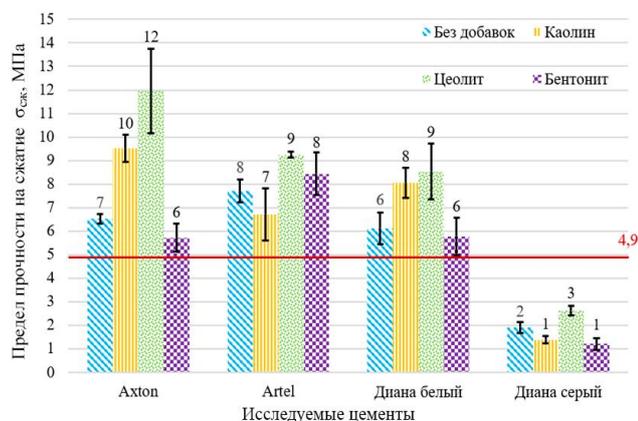


Рис. 1 Значения механической прочности при испытаниях образцов исследуемых цементных компаундов на сжатие

В ходе работы было обнаружено отсутствие схватывания образцов компаундов, содержащих имитаторы САО, в течение 14 суток твердения

(композиция № 1). Это связано с негативным влиянием боратов на процесс гидратации цемента. Согласно литературным источникам [13], в зависимости от рН раствора изменяется форма соединений бора. При рН равном 10-11 в растворе преобладает тетраборат, образующий на частицах цемента водонепроницаемую пленку, препятствующую его гидратации. А при более высоком показателе в растворе остается метаборт, который такого влияния не оказывает. С целью увеличения рН цементируемого раствора в состав композиций № 2, № 3 и № 4 было введено 10-30% гашённой извести. Образцы, изготовленные из композиций № 2 и № 3 схватились в течение 10 и 7 суток соответственно. Испытания образцов из данных композиций невозможны в виду их возможного разрушения и деформации, поскольку в соответствии с требованиями ГОСТ 10180-2012 образцы должны быть извлечены из форм в течение 72 часов после изготовления [15]. Образцы состава № 4, содержащие 30% гашеной извести, схватились менее, чем за 48

часов и обладали достаточной прочностью для извлечения из форм. Таким образом данный состав был выбран для проведения дальнейших исследований.

На представленной диаграмме (рис. 1) показано, что прочность всех образцов серого цемента оказалась ниже минимального регламентированного значения в 4,9 МПа. Прочность белых цементов превысила это значение, но несущественно, что позволяет говорить о потенциальной возможности применения всех представленных составов в технологиях цементирования радиоактивных отходов.

Минеральные добавки влияют на прочность цементов по-разному. На представленной диаграмме (рис. 1) можно отметить преимущество цеолита, который повышает прочность всех изученных цементов. Добавки же каолина и бентонита могут как повышать, так и снижать прочность цементов.

Заключение

По совокупности литературных и экспериментальных данных подобраны оптимальные параметры для лабораторных исследований затворения солевых концентратов в цементные матрицы: содержание солей в растворе 600 г/л; раствороцементное соотношение 1,1; содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от общей массы сухих компонентов, равное 30%. Установлено, что при заданных условиях серый цемент обладает прочностью ниже регламентированного ГОСТ для цементованных РАО значения в 4,9 МПа, при этом в условиях цементирования раствора с высоким содержанием солей прочность всех исследованных белых цементов превышает прочность серого в 3-10 раз. Показано, что цеолит обладает преимуществом перед каолином и бентонитом, поскольку повышает прочность всех рассматриваемых цементов на 15-40%.

Список литературы

1. Tyupina E.A., Kozlov P.P., Krupskaya V.V. Application of Cement-Based Materials as a Component of an Engineered Barrier System at Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste-A Review // *Energies*. – 2023. – Vol. 16, № 2. – P. 605. – DOI 10.3390/en16020605.
2. Morozov I., Zakusin S., Kozlov P. et al. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments // *Applied Sciences (Switzerland)*. – 2022. – Vol. 12, № 6. – DOI 10.3390/app12063074.
3. Козлов П.В., Горбунова О.А. Цементирование как метод иммобилизации радиоактивных отходов. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО Маяк», 2011. – 144 с.
4. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В. и др. Влияние характеристик порошка оксида магния на состав и прочность магний-калий-фосфатного компаунда для отверждения

радиоактивных отходов // *Журнал прикладной химии*. – 2019. – Т. 92, № 4. – С. 450-457. – DOI 10.1134/S0044461819040042.

5. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М. и др. Магний-калий-фосфатные матрицы для иммобилизации жидких высокоактивных отходов // *Радиохимия*. – 2009. – Т. 51, № 1. – С. 56-62.

6. Bilal S. Hamad. Investigations of chemical and physical properties of white cement concrete // *Advanced Cement Based Materials*. – 1995. – № 2(4). – P. 161-167.

7. Тюпина Е.А., Магомедбеков Э.П., Тучкова А.И. и др. Сорбционная очистка жидких органических радиоактивных отходов от ^{137}Cs // *Перспективные материалы*. – 2010. – № 8. – С. 329 – 333.

8. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2011. – Т. 25, № 6 (122). – С. 70 – 74.

9. Прядко А.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. Влияние кислотного и щелочного воздействия на структуру, сорбционные и поверхностные свойства бентонитов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2020. – Т. 34, № 9(232). – С. 17-19.

10. Tyupina E.A., Sazonov A.B., Sergeecheva Y.V. et al. Application of thermally expanded graphite for the cementation of cesium- and tritium-containing waste oils // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2016. – Vol. 7, № 2. – P. 196-203. – DOI 10.1134/S2075113316020258.

11. Муратов О.Э., Степанов И.К., Царева С.М. Методы переработки жидких радиоактивных отходов (Аналитический обзор) // *Экология промышленного производства*. – 2012. – № 3. – С. 30-43.

12. Мясоедова Г. В., Никашина В. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т. 50, № 5. – С. 55-63.

13. Захарова К.П., Химченко О.М., Суханов Л.П. и др. Разработка технологического режима цементирования солевых концентратов Волгодонской АЭС // *Атомная энергия*. – 2007. – Т. 103, № 5. – С. 309-314.

14. Варлаков А. П. Разработка унифицированного технологического процесса цементирования твердых радиоактивных отходов // *Атомная энергия*. – 2010. – Т. 109, № 1. – С. 14-18.

15. ГОСТ 10180–2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – Введ. 01.07.2013 г.

16. ФР.128.2009.05738. МВИ-18-02. Методика выполнения измерений. Цементные компаунды на основе РАО. Определение предела прочности на разрывной машине ИР-5047-50С, Свидетельство аттестации №305 от декабря 2008 г. / Аналитическая лаборатория ГУП Мос НПО «Радон», разработ. Горбунова О.А., Федорова О.В., инв. № 542. ГУП МосНПО «Радон», 2002.

УДК 542.61

Лозовая Е.А., Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И.

Разделение гадолиния и тербия смесями нитрата метилтри-*n*-октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты

Лозовая Елизавета Алексеевна – студент.

Королева Елена Олеговна – аспирант, ассистент кафедры ТРЭиНМ, koroleva.e.o@muctr.ru;

Бояринцева Екатерина Валерьевна – зав. лабораторией кафедры ТРЭиНМ;

Степанов Сергей Илларионович – зав. кафедрой ТРЭиНМ.

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

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

*Данная статья посвящена вопросам разделения редкоземельных элементов среднетяжелой группы из низкокислотных нитратных растворов. В качестве экстрагентов использовались аммонийная соль ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, нитрат метилтри-*n*-октиламмония и их смеси в декане с добавлением 10об.% додеканола. Показана принципиальная возможность разделения редкоземельных элементов по линии Gd/Tb смесями экстрагентов ТОМАН-АС-Д2ЭГФК в различном соотношении.*

Ключевые слова: гадолиний, тербий, редкоземельные элементы, экстракция, ТОМАН, Д2ЭГФК.

Separation of gadolinium and terbium by mixtures of methyltri-*n*-octylammonium nitrate and ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acidLozovaya E.A.¹, Koroleva E.O.¹, Boyarintseva E.V.¹, Stepanov S.I.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*This article is devoted to the separation of rare earth elements of the medium-heavy group from low-acid nitrate solutions. The ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid, methyltri-*n*-octylammonium nitrate and their mixtures in decane with the addition of 10 vol.% dodecanol were used as extractants. The fundamental possibility of separating rare earth elements along the Gd/Tb line using mixtures of extractants TOMAN-AS-D2EHFC was shown. in different proportions.*

Key words: gadolinium, terbium, rare earth elements, liquid-liquid extraction, TOMAN, DEHPA.

Введение

В настоящее время невозможно представить современные технологии без редкоземельных элементов (РЗЭ). К РЗЭ относят иттрий, лантан и 13 лантаноидов [1]. РЗЭ принято разделять на три группы: легкую (La, Ce, Pr, Nd), среднюю (Sm, Eu, Gd) и тяжелую (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Для разделения РЗЭ и выделения их в чистом виде традиционно применяют метод жидкостной экстракции. Жидкостная экстракция является легко поддающимся контролю и автоматизации методом, а также позволяет осуществлять непрерывный высокопроизводительный технологический процесс. Разделение проводят в несколько этапов. На первом этапе проводят отделение лёгкой группы РЗЭ от среднетяжёлой, затем разделение на среднюю и тяжёлую. Далее проводят разделение внутри групп с получением промежуточных концентратов, обогащённых по одному элементу. Так, для получения тербия необходимо провести разделение на среднюю и тяжёлую группу по линии Gd/Tb с получением концентрата тяжелой и средней групп, а затем уже выделять тербий из концентрата тяжёлых РЗЭ [2]. Для эффективного разделения РЗЭ используют экстракционные системы, в которых коэффициенты разделения ближайших пар элементов должны быть не менее 1,6. Для получения редкоземельного элемента чистотой 99% и выше необходимо применение многоступенчатых противоточных экстракционных каскадов [2].

В настоящее время для совершенствования процесса экстракции проводят не только синтез новых экстрагентов, но и исследуют синергетную экстракцию смесью уже известных экстрагентов, в том числе смеси на основе солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и фосфорорганических кислот (ФОК) различного состава и/или их солей [3]. На кафедре ТРЭиНМ РХТУ им. Д.И. Менделеева проводятся систематические исследования синергетной экстракции РЗЭ с использованием в качестве одного из компонентов смесей нитрата метилтри-ноктиламмония (ТОМАН) – экстрагента класса солей ЧАО. В настоящее время значительный интерес для разделения РЗЭ тяжелой группы представляют синергетные смеси ТОМАН с ФОК, в том числе с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК). Ранее проводились исследования по экстракции РЗЭ среднетяжёлой группы смесями ТОМАН – аммонийная соль Д2ЭГФК (АС-Д2ЭГФК) [4]. Было показано, что элементы тяжелой группы экстрагируются лучше, чем средней. Кроме того, установлено, что использование синергетной смеси экстрагентов приводит к росту коэффициентов распределения и разделения на несколько порядков, что снижает число ступеней экстракционного каскада и повышает эффективность экстракции. Однако, наблюдалось образование третьей фазы, что препятствует применению данной системы в промышленном масштабе. В то же время, данные по экстракционному разделению РЗЭ тяжелой группы

смесью ТОМАН – АС-Д2ЭГФК практически отсутствуют в научной литературе.

Целью данной работы является изучение химии экстракции среднетяжелой группы РЗЭ из низкокислотных нитратных растворов смесями экстрагентов нитрата метилтри-*n*-октиламмония (ТОМАН) и аммонийной соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (АС-Д2ЭГФК).

Экспериментальная часть

Содержание редкоземельных элементов в растворе определяли комплексонометрическим титрованием с Трилоном Б и индикатором ксиленоловым оранжевым. При малом содержании РЗЭ в растворе содержание определяли фотометрическим методом с арсеназо-1. Измерения концентрации РЗЭ в смешанном растворе выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009 методом ИСП-МС.

Д2ЭГФК предварительно очищали по методике, описанной в работе [5]. Аммонийную соль готовили контактированием Д2ЭГФК с раствором аммиака с последующей сушкой в вакуумном шкафу в присутствии осушителя для удаления избыточной влаги.

Методом изомольных серий была изучена экстракция гадолиния и тербия из низкокислотных нитратных растворов. Для проведения данного эксперимента готовились исходные растворы водных фаз взвешиванием необходимых навесок нитратов РЗЭ, с дальнейшим растворением в воде. Далее, приготовленные растворы доводились до необходимого значения рН концентрированной азотной кислотой. Установлено, что растворы с рН=0,2 и ниже пригодны для экстракции данной смесью экстрагентов, так как не наблюдается выпадение третьей фазы.

Растворы органических фаз для каждой точки готовились отдельно, растворением в объёме декана необходимого объёма 2 М ТОМАН и АС-Д2ЭГФК, с добавлением 10 об.% деканола. Экстракцию РЗЭ проводили из растворов, содержащих 0,1 М $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, при температуре 22 ± 2 °С и соотношении О:В = 1:1. Зависимость коэффициентов распределения от состава экстрагента представлена на рис. 1.

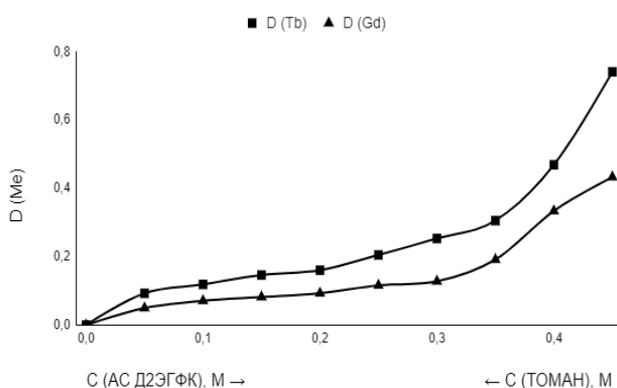


Рис.1. Зависимость D_{Gd} , D_{Tb} от суммарной концентрации ТОМАН - АС-Д2ЭГФК при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

На основании полученных экспериментальных данных был рассчитан синергетный эффект (рис. 2). Установлено, что при экстракции как гадолиния, так и тербия в области от 0,05 М АС-Д2ЭГФК – 0,45 М ТОМАН до 0,35 М АС-Д2ЭГФК – 0,15 М ТОМАН наблюдается антогонистический эффект. При 0,4 М АС-Д2ЭГФК – 0,1 ТОМАН для гадолиния и 0,45 М АС-Д2ЭГФК – 0,05 М ТОМАН для тербия наблюдается незначительный синергетный эффект.

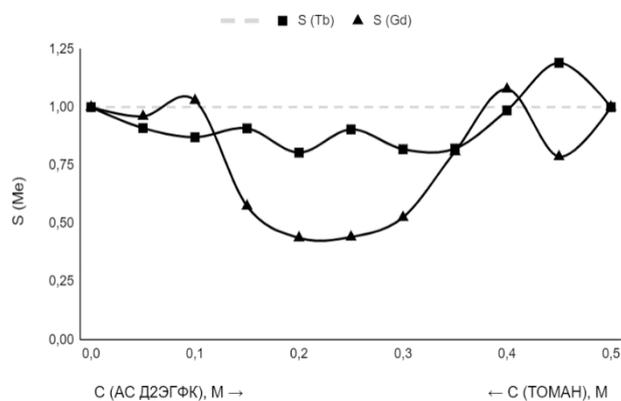


Рис. 2. Зависимость S_{Gd} , S_{Tb} от состава 0,5 М смеси ТОМАН - АС-Д2ЭГФК в декане + 10 % об. деканола при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

Расчетное значение синергетного эффекта для тербия составило $1,19 \pm 4,2\%$, что соответственно равно $1,19 \pm 0,05$. Расчетное значение синергетного эффекта для гадолиния составило $1,08 \pm 4,2\%$, что соответственно равно $1,08 \pm 0,045$.

Для приготовления смешанных модельных растворов РЗЭ среднетяжелой группы проводили расчет содержания каждого элемента в соответствии с усредненными данными по содержанию оксидов РЗЭ в апатитовых и эвдиалитовых концентратах (Tb:Gd=1:2) и в монацитовых концентратах (Tb:Gd=1:6) [2]. Для экстракции из смешанных растворов был приготовлен раствор РЗЭ с суммарной концентрацией 0,1М, содержание кислоты в растворе соответствовало рН=0,2. Экстракцию проводили при комнатной температуре, О:В=1:1, смешанным экстрагентом состава АС-Д2ЭГФК - ТОМАН с различным соотношением, в декане + 10 об.% деканола. Результаты представлены в таблице 1.

Таким образом, экспериментально были определены коэффициенты распределения металлов. На основании экспериментальных данных был рассчитан коэффициент разделения $\beta=3,59$. Известно, что для успешного разделения редкоземельных элементов необходим коэффициент разделения не менее 1,6 [2].

Таблица 1. Разделение гадолиния и тербия при экстракции из смешанных растворов различного состава

Соотношение	Смесь экстрагентов	Элемент	D	β
Tb:Gd=1:2	0,4 М АС-Д2ЭГФК – 0,1 М ТОМАН	Gd	0,13	1,88
		Tb	0,24	
	0,45 М АС-Д2ЭГФК – 0,05 М ТОМАН	Gd	0,17	2,26
		Tb	0,39	
	0,5 М АС-Д2ЭГФК	Gd	0,26	3,30
		Tb	0,87	
Tb:Gd=1:6	0,4 М АС-Д2ЭГФК – 0,1 М ТОМАН	Gd	0,16	1,90
		Tb	0,31	
	0,45 М АС-Д2ЭГФК – 0,05 М ТОМАН	Gd	0,17	2,70
		Tb	0,45	
	0,5 М АС-Д2ЭГФК	Gd	0,32	3,59
		Tb	1,17	

Так, показано, что для разделения РЗЭ эффективнее использовать чистую аммониевую соль Д2ЭГФК, так как наблюдаются более высокие коэффициенты разделения. Однако, добавление в систему ТОМАН смещает область образования третьей фазы в сторону больших концентраций экстрагента. Кроме того, добавление ТОМАН позволяет экстрагировать РЗЭ из растворов с низким содержанием азотной кислоты.

Заключение

Таким образом, установлено, что область синергетной экстракции для данной системы узкая. Область синергетной экстракции Gd наблюдается при составе экстрагента 0,4М АС-Д2ЭГФК-0,1М ТОМАН, а для Tb при составе экстрагента 0,45М АС-Д2ЭГФК-0,05М ТОМАН. Максимальный синергетный эффект составил $1,19 \pm 0,05$ для тербия и $1,08 \pm 0,045$ для гадолиния.

Установлено, что при соотношении Tb:Gd=1:2 для смесей экстрагентов состава 0,4М АС-Д2ЭГФК-0,1М ТОМАН и 0,45М АС-Д2ЭГФК-0,05М ТОМАН коэффициенты разделения равны 1,88 и 2,26 соответственно. Однако, показано, что при экстракции индивидуальной 0,5 М АС-Д2ЭГФК коэффициент разделения $\beta_{Tb/Gd} = 3,30$.

Установлено, что при соотношении Tb:Gd=1:6 для смесей экстрагентов состава 0,4М АС-Д2ЭГФК-0,1М ТОМАН и 0,45М АС-Д2ЭГФК-0,05М ТОМАН

коэффициенты разделения равны 1,90 и 2,70 соответственно. Однако, показано, что при экстракции индивидуальной 0,5 М АС-Д2ЭГФК коэффициент разделения $\beta_{Tb/Gd} = 3,59$.

Список литературы

1. Металлургия редкоземельных металлов / Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. М.:Металлургиздат, 2018. 732 с.
2. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Разделение редкоземельных элементов. Учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. 136 с.
3. Синегрибова О.А. Экстракция в технологии редких металлов: Учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 112 с.
4. Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Нгуен Тхи Иен Хоа, Бояринцев А.В., Степанов С.И. РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ЛИНИИ Gd/Tb ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН-АММОНИЙНАЯ СОЛЬ Д2ЭГФК // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXXVI. 2022. № 9. С. 42-46
5. Дедов В.Б., Калиниченко Б.С., Трухляев П.С. и др. Новый эффективный метод очистки ди-2-этилгексилового эфира ортофосфорной кислоты (Д2ЭГФК) // Препринт Института атомной энергии им. И.В. Курчатова. 1977. 24 с.

УДК 661.883.1+661.8...41

Магера А.В., Жуков А.В., Чижевская С.В.

Синтез порошков нитрида циркония магниитермическим методом

Магера Алина Витальевна – студент 6 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

Жуков Александр Васильевич – к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: zhukov.a.v@muctr.ru.

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

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

Обсуждается влияние размера частиц прекурсора и условий синтеза нитрида циркония магниитермическим методом на содержание ZrN. Установлено, что, содержание целевого продукта увеличивается с повышением соотношения реагентов Mg/ZrO₂, температуры и уменьшением среднего размера частиц ZrO₂. Показано, что при 900°C из смеси ZrO₂ с d₅₀ = 0,72 мкм можно синтезировать наноструктурированный порошок с содержанием ZrN не менее 97,5%.

Ключевые слова: нитрид циркония, оксид циркония, магний, фазовый состав, восстановление-азотирование.

Synthesis of zirconium nitride powders by magnesium thermal method

Magera A. V., Zhukov A. V., Chizhevskaya S. V.

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

The influence of the precursor particle size and the conditions for the synthesis of zirconium nitride by the magnesium-thermal method on the ZrN content is discussed. It has been established that the content of the target product increases with an increase in the ratio of Mg/ZrO₂ reagents, temperature and a decrease in the average size of ZrO₂ particles. It has been shown that at 900°C from a mixture of ZrO₂ with d₅₀ = 0.72 μm it is possible to synthesize a nanostructured powder with a ZrN content of at least 97.5%.

Key words: zirconium nitride, zirconium oxide, magnesium, phase composition, reduction-nitriding.

Введение

Нитрид циркония (ZrN) обладает сочетанием физических и химических свойств, позволяющих использовать его в качестве защитного керамического покрытия инструментов для обработки материалов, работающих при сверхвысоких температурах огнеупоров, а также в композиционных материалах различного назначения, диффузионного барьерного материала в полупроводниковой промышленности: высокая стойкость к истиранию и коррозии (твердость по Виккерсу – 15 ГПа), высокая температура плавления – 2980°C, хорошая теплопроводность – 20 Вт/м·К, низкое удельное электрическое сопротивление ~25 мкОм см [1].

Известны разнообразные методы синтез нитрида циркония: самораспространяющийся высокотемпературный синтез экзотермической смеси из оксида циркония и нанопорошка циркония в присутствии азотирующего агента; непосредственное азотирование циркония (1200-1600°C) или его гидрированного порошка (1300-1400°C) в среде азота, карботермическое восстановление оксида циркония в среде азота при 1300-1600°C) и др. [2-5]. Все указанные методы предполагают проведение процесса при достаточно высокой температуре. Кроме того, продукт зачастую не является стехиометрическим соединением и может содержать оксидные, карбонитридные и другие фазы. Альтернативным перечисленным методам получения нитрида циркония является восстановление-

азотирование нанопорошка оксида циркония в токе аммиака в присутствии магния при 1000°C (длительность изотермической выдержки, τ_{ив} = 6 ч) [6]. В качестве азотирующего агента вместо аммиака можно использовать азот. На синтез нитрида циркония оказывают влияние многие факторы: температура процесса, соотношение Mg/Zr, дисперсность прекурсора и другие, поэтому представляло интерес изучить влияние указанных факторов на характеристики нитрида циркония из порошков диоксида, полученного из гидроксида по методу гетерофазного осаждения.

Экспериментальная часть

В качестве исходного соединения циркония для получения порошков диоксида использовали метод гетерофазного осаждения гидроксида аммиаком из кристаллогидрата ZrOCl₂·8H₂O «осч» [5]. Полученные порошки гидроксида измельчали в планетарной мельнице Pulverisette-5 в среде этанола (шары d = 1 мм и барабаны из ЧСДЦ) в течение 5÷240 мин (соотношение массы шаров к массе материала 5:1). После сушки порошки подвергали термообработке муфельной в печи при 750°C (τ_{ив} = 2 ч). Затем порошки оксида циркония смешивали с металлическим магнием (d₅₀ = 125 мкм) в течение 90 с в вибрационной шаровой мельнице MM 400 Retsch (частота – 30 Гц). Синтез нитрида циркония проводили в трубчатой печи в интервале температур 600÷1000°C (скорость нагрева 10°C/мин, τ_{ив} = 2 ч) в токе газообразного азота (скорость потока 1 л/мин). Продукты синтеза обрабатывали 1,5М раствором

HNO_3 (для удаления оксида и нитрида магния), фазы разделяли центрифугированием, твердую фазу промывали дистиллированной водой и сушили при 85°C .

Порошки изучали методами лазерной гранулометрии (Analysette 22), рентгенофазового анализа (D2 PHASER), электронной микроскопии (Luga 3). Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных JCPDS-PDF2. Содержания фаз и размер кристаллитов оценивали с использованием программы TOPAS 5.

После термообработки при 750°C синтезированный методом гетерофазного осаждения порошок оксида циркония состоял из преимущественно сферических частиц со средним размером 27 мкм. На рис. 1 представлено влияние длительности измельчения порошка прекурсора на d_{50} (после 1 мин УЗ обработки) частиц ZrO_2 .

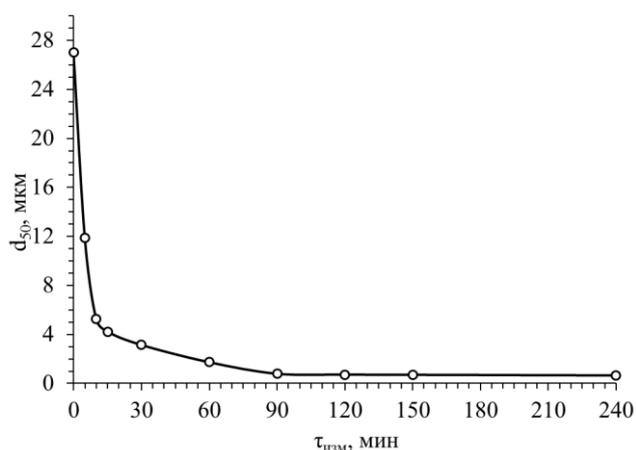


Рис. 1. Влияние длительности измельчения прекурсора на средний размер частиц оксида циркония

Через 120 мин средний размер частиц ZrO_2 составлял 0,7 мкм и практически не изменялся при увеличении длительности измельчения.

На рис. 2 представлена зависимость содержания фазы ZrN в порошках, синтезированных в интервале температур $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ из смеси Mg и ZrO_2 с разным размером частиц при соотношении $\text{Mg}/\text{ZrO}_2 = 10$.

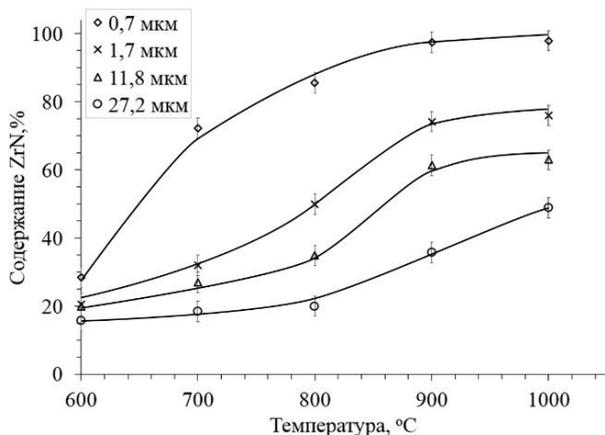


Рис. 2. Влияние температуры синтеза и среднего размера частиц ZrO_2 на содержание ZrN

Как и следовало ожидать, увеличение температуры синтеза и уменьшение размера частиц прекурсора способствует увеличению содержания целевого продукта – ZrN . Основной примесной фазой является $m\text{-ZrO}_2$ и ее количество изменяется обратно пропорционально содержанию ZrN . Тетрагональная и кубическая фазы присутствуют в порошке в незначительном количестве (в среднем не превышает 3%). Оптимальной температурой проведения процесса для смесей со средним размером частиц $\text{ZrO}_2 < 1$ мкм, по-видимому, является 900°C . В связи с этим влияние размера частиц и соотношения реагентов на содержание ZrN изучено при этой температуре (рис. 3).

Можно видеть, что в при уменьшении $d_{50} \text{ZrO}_2$ с 27 мкм до 5 мкм содержание ZrN в порошке увеличивается незначительно, однако при уменьшении среднего размера частиц менее 5 мкм содержание нитрида циркония в порошке возрастает, причем, наиболее сильно это выражено для системы с соотношением $\text{Mg}/\text{ZrO}_2 = 10$. Наибольшее содержание ZrN наблюдалось в порошках, синтезированных из смесей со средним размером частиц ZrO_2 0,72 мкм. Следует отметить, что уменьшение среднего размера частиц ZrO_2 до 0,59 мкм приводит к уменьшению содержания ZrN на 1-2%, предположительно из-за образования в процессе сушки порошка ZrO_2 после его измельчения более прочных агрегатов.

Для образцов, синтезированных из смесей со средним размером частиц ZrO_2 менее 2 мкм, с увеличением содержания магния наблюдается рост содержания ZrN , тогда как для образцов с d_{50} более 5 мкм тенденция меняется на противоположную.

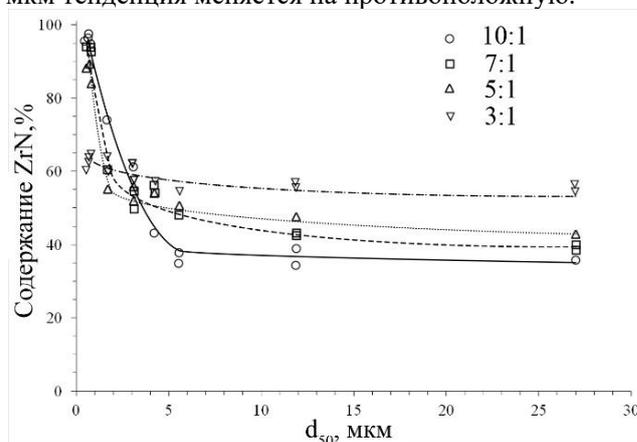


Рис. 3. Влияние среднего размера частиц ZrO_2 и соотношения Mg/ZrO_2 на содержание ZrN

По-видимому, это связано со степенью гомогенности смесей, которая увеличивалась при уменьшении размера частиц прекурсора, а также со степенью заполнения барабана при гомогенизации смеси в вибрационной мельнице, возрастающей с увеличением соотношения Mg/ZrO_2 .

На рис. 4 представлены микрофотографии порошка ZrN , синтезированного в оптимальных условиях.



Рис. 4. Морфология синтезированного порошка ZrN

Синтезированный нитрид циркония представлен агрегатами до 50 мкм, состоящими из наночастиц размером 20-50 нм. По данным РФА размер кристаллитов фазы ZrN составляет $\sim 22 \pm 1$ нм.

Заключение

Изучение влияния условий синтеза (температура, соотношение реагентов) ZrN методом восстановления-азотирования (азот) смесей Mg и ZrO₂ с разным размером частиц из гидроксида, полученного методом гетерофазного осаждения, показало, что содержание целевого продукта увеличивается с повышением температуры, соотношения Mg/ZrO₂ и с уменьшением среднего размера частиц ZrO₂. При 900°C из смеси с d₅₀ ZrO₂ =

0,72 мкм синтезирован наноструктурированный порошок с содержанием (не менее 97,5%) целевого продукта.

Список литературы

1. Das S., Dubois D., Sozal M. et al. Synthesis and flash sintering of zirconium nitride powder // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. P. 3925-3936.
2. Zhao S., Ma J., Xu R. et al. Synthesis and characterization of zirconium nitride nanopowders by internal gelation and carbothermic nitridation // Sci. Rep. 2019. #19199. 9 p. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55450-x>.
3. Sugunakar R., Kamaraj M., Kamachi M., et al. Generation and characterization of zirconium nitride nanoparticles by wire explosion process // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 5507-5512.
4. Harrison R., Rapaud O., Pradeilles N., et al. On the fabrication of ZrC_xN_y from ZrO₂ via two-step carbothermic reduction-nitridation // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1413-1421.
5. Beng J., Youming X., Francis S., et al. Thermodynamic analysis and synthesis of zirconium nitride by thermal nitridation of sol gel zirconium oxide // Chem. Mater. 1994. V. 6. P. 918-926.
6. Fu B., Gao L. Synthesis of nanocrystalline zirconium nitride powders by reduction-nitridation of zirconium oxide // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. P. 696-698.
7. Евстигнеева А.Д., Жуков А.В., Чижевская С.В. Синтез гидроксида циркония методом распыления растворов прекурсоров // Успехи в химии и химической технологии. 2018. № 9. С. 62-64.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.57: 546.59: 546.56

Пшеницын М.Б., Ефимов С.А., Боева О.А.

Влияние способа получения наночастиц на каталитические свойства систем медь-серебро и золото-серебро

Пшеницын Михаил Борисович – аспирант; pshenmichail@gmail.com.

Ефимов Сергей Андреевич – аспирант;

Боева Ольга Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры;

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

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

Исследованы каталитические свойства закреплённых на носителе биметаллических наночастиц систем медь-серебро и золото-серебро в реакции орто-пара конверсии протия при 77К. Образцы получены способом совместной или последовательной пропитки. Обнаружено, что способ нанесения оказывает влияние на каталитическую активность биметаллической системы золото-серебро, придавая ей свойства металла, нанесённого вторым, в то время как система медь-серебро не продемонстрировала изменения свойств, выходящее за пределы погрешностей экспериментов.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, золото, медь, катализ, водород.

Effect of nanoparticle preparation method on catalytic properties of copper-silver and gold-silver systems

Pshenitsyn M.B., Efimov S.A., Boeva O.A.

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

The catalytic properties of copper-silver and gold-silver bimetallic nanoparticles fixed on the carrier in the ortho-para conversion reaction of protium at 77K were investigated. The samples were obtained by co- or sequential impregnation method. It was found that the method of deposition influences the catalytic activity of the gold-silver bimetallic system, giving it the properties of the metal deposited second, while the copper-silver system did not show a change in properties beyond the errors of experiments.

Keywords: nanoparticles, silver, gold, copper, catalysis, hydrogen.

Объекты исследований

Образцы представляют собой закреплённые на носителе в различной последовательности моно- и биметаллические наночастицы смешанного типа и структуры «ядро-оболочка» на основе металлов I-Б группы: золота, меди и серебра. Исследовано 9 образцов: Au, Ag, Cu, Ag-Au, Ag@Au, Au@Ag, Ag-Cu, Ag@Cu, Cu@Ag (при последовательном нанесении металлы перечисляются в обратном порядке нанесения и отделяются знаком "@"). Общая масса наночастиц составляет 1% от каталитической системы, молярное соотношение металлов составляет 1:1. Носителем является γ -Al₂O₃ марки «Трилистник», производства Редкинского катализаторного завода. Удельная поверхность носителя составляет 220 м²/г с преобладанием пор размером 8-10 нм.

Синтез образцов для исследований

Первым этапом приготовления каталитической системы является подготовка носителя. Оксид алюминия промывается бидистиллированной водой до тех пор, пока не перестанет появляться белая взвесь. После он помещается в печь, где прокаливается при 600 °С в течение 5 часов.

Вторым этапом является приготовление пропиточных растворов. Концентрация и количество соли подбирается таким образом, чтобы полностью покрыть погруженные гранулы носителя с небольшим запасом, количество чистого металла составляет в итоговой каталитической системе 1 % масс. Для получения золотых наночастиц использовался тетрахлоороаурат водорода H[AuCl₄

(ЧДА); серебряных наночастиц – нитрат серебра (AgNO₃) (ХЧ); медных наночастиц – тригидрат нитрата меди (Cu(NO₃)₂·3H₂O) (ЧДА).

Третьим этапом является пропитка носителя. В приготовленные растворы помещаются гранулы носителя на 5 дней, после чего проводится сушка при 60 °С с периодическим перемешиванием. Если образец синтезировался с последовательной пропиткой, то после сушки проводилось разложение в водороде при 350 °С, после чего производилась повторная пропитка раствором второй соли.

Четвертым и заключительным этапом является помещение образца в реактор установки, где в вакууме происходит постепенное нагревание до 350 °С и выдерживание при данной температуре в течение 2 часов.

Определение размеров наночастиц

Размеры и форма наночастиц определяются методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOLJEM-1011. Измерение проводится после проведения экспериментов. Обработка изображений проводится вручную в программе ImageJ. Для достаточно надежных результатов размер выборки составляет 300 наночастиц. Программа представляет отчёт, в котором содержится процентное содержание размерных фракций.

Образцы содержат наночастицы, близкие по размеру, преобладают фракции с определяющим размером около 7 нм. В связи с этим можно не делать поправку на размерный эффект в каталитических

свойствах. Для примера на рисунке 1 представлено ПЭМ-изображение образца, а на рисунке 2 – результаты его обработки. Как видно из рисунка 1, наночастицы имеют стержнеобразную вытянутую форму, их определяющим размером является диаметр.

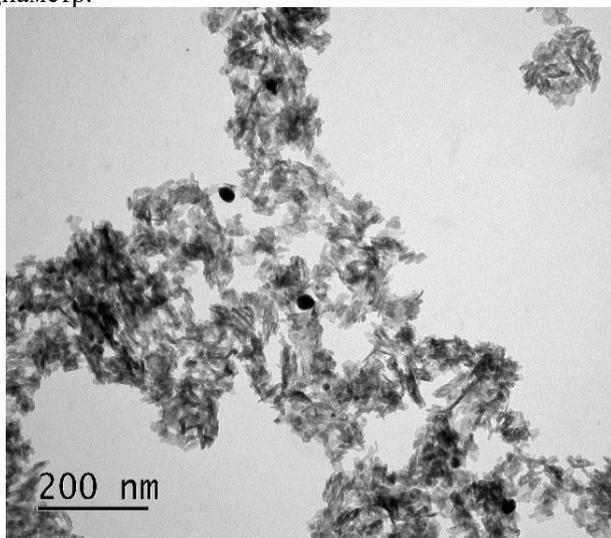


Рис. 1. ПЭМ-изображение образца 25% Ag – 75% Cu.

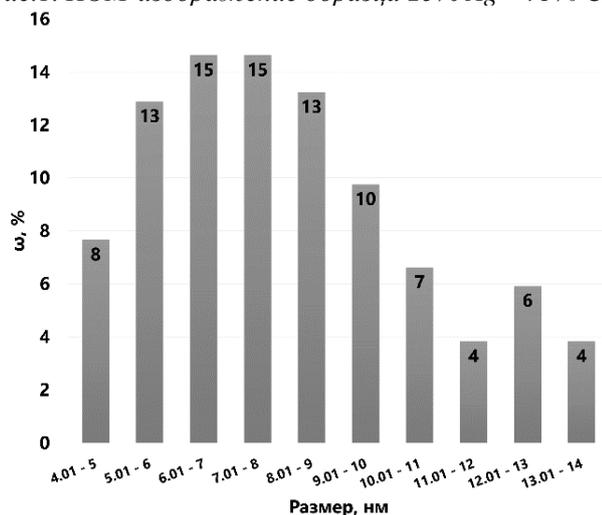


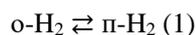
Рис. 2. Распределение наночастиц по размерам в образце 25% Ag – 75% Cu.

На рисунке 2 видно, что наночастицы имеют относительно широкое распределение по размерам, характерное для синтеза частиц методом пропитки. Тем не менее, большинство частиц представлено размером 5 ÷ 9 нм.

Экспериментальная часть

Стеклообразная высоковакуумная установка для проведения исследований состоит из блока откачки, реакционного объема, систем измерения давления и каталитических реакций, а также системы очистки газов (H_2 , D_2). Все системы изготовлены из молибденового стекла для обеспечения высокой степени чистоты процессов.

Образцы исследованы в реакциях орто-пара и пара-орто конверсии протия (1) при температурах 77 - 400 К и давлении 0,5 Торр, позволяющем избежать лимитирования хода реакции диффузионными процессами.



Для каждого образца проводится исследование способности к адсорбции водорода при различных температурах, это даёт возможность соотносить каталитическую активность катализаторов через количество активных центров.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 3 представлены результаты исследований образцов. Мера сравнения образцов выражена в логарифме удельной каталитической активности $\lg K_{уд}$, $K_{уд}$ рассчитывается по формуле (2)

$$K_{уд} = \frac{k_0 \times N_T}{S_H}, \quad (2)$$

где N_T – число молекул водорода в реакционном объеме при температуре протекания реакции, S_H – площадь активной поверхности, рассчитанная из результатов адсорбции водорода при температуре протекания реакции.

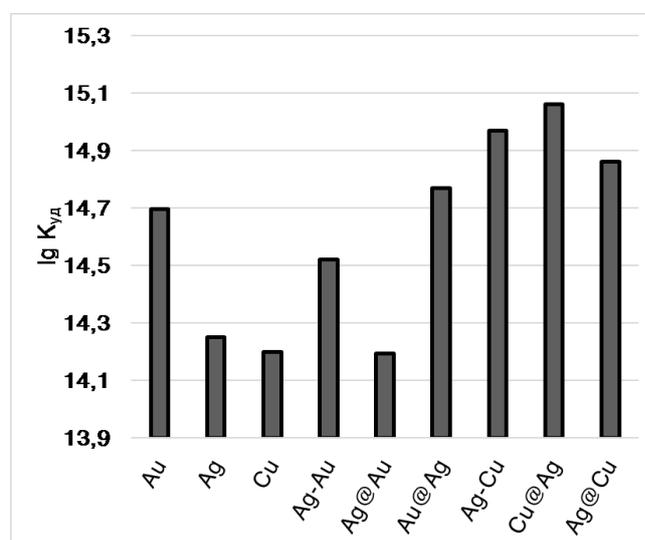


Рис. 3. Зависимость логарифма удельной каталитической активности от состава образцов в реакции орто-пара конверсии протия при 77 К.

При температуре 77 К все изученные образцы проявили высокий уровень удельной каталитической активности. В системе медь-серебро биметаллические наночастицы проявили почти на порядок более высокую активность, чем моночастицы, что указывает на синергизм свойств меди и серебра, подробно рассмотренный в статье [1]. В свою очередь, зависимость свойств каталитической системы от порядка пропитки носителя прекурсорами обнаружено не было, различие в каталитической активности входит в рамки погрешностей эксперимента ($\pm 0,1$), что требует дальнейшего более глубокого изучения структуры полученных наночастиц доступными методами анализа.

Свойства системы серебро-золото продемонстрировали зависимость каталитической активности от порядка пропитки носителя. Образец Ag@Au почти идентичен образцу Ag, а Au@Ag – образцу Au. В свою очередь, Ag-Au продемонстрировал активность на уровне почти посередине между Ag и Au. На основе данных фактов

сделано предположение о стремлении металла, в виде ионов в растворе связаться с наночастицами, что после прокаливания позволяет ему стать оболочкой бичастицы.

Заключение

На основе вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. Моно- и биметаллические наночастицы систем Ag-Au и Ag-Cu проявляют каталитическую активность в реакциях орто-пара конверсии протия;
2. Не выявлено зависимости свойств системы Ag-Cu от порядка пропитки носителя растворами прекурсора;
3. Каталитическая активность системы Ag-Au в значительной степени зависит от порядка пропитки

наносимого пропиткой, ещё на этапе нахождения в носителя. Вокруг металла, восстановленного первым, второй металл образует оболочку, придавая образующейся наночастице свои свойства.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

The work is performed in the framework of the development program "Priority-2030" of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.

Список литературы

1. Pshenitsyn M. V. et al. Catalysis on Mono-and Bimetallic Cu n Ag m Nanoparticles of the Silver–Copper System // Kinetics and Catalysis. – 2024. – Т. 65. – №. 2. – С. 188-201.

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

УДК 544.45

Збарский В.Л., Райкова В.М., Синдицкий В.П.

К 110-летию со дня рождения Евгении Юлиановны Орловой

Збарский Витольд Львович – кандидат химических наук, доцент кафедры Химии и технологии органических соединений азота

Райкова Влада Мирославовна - кандидат технических наук, доцент кафедры Техносферной безопасности

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

Статья посвящена научной деятельности профессора, доктора технических наук Е.Ю. Орловой. Дана краткая характеристика направлений научных исследований. Основные научные интересы Е.Ю. Орловой были связаны с изучением процессов нитрования и технологией ароматических нитросоединений. Основным достижением ее жизни было написание и издание книги-монографии-учебника «Химия и технология бризантных взрывчатых веществ». Значительное место в ее научных интересах занимали циклические нитрамины - гексоген и октоген. В 1975 году была выпущена книга Е.Ю. Орловой «Октоген- термостойкое ВВ», которая была переведена и издана в других странах.

Ключевые слова: нитрование, ароматические нитросоединения, гексоген, октоген

To the 110th anniversary of the birth of Evgenia Yulianovna Orlova

Zbarsky V.L., Raikova V.M., Sinditskii V.P.

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

The article is devoted to the scientific activities of Professor, Doctor of Technical Sciences E.Yu. Orlova. A brief description of the areas of scientific research is given. Main scientific interests of E.Yu. Orlova were associated with the study of nitration processes and the technology of aromatic nitro compounds. The main achievement of her life was the writing and publication of the monograph-textbook "Chemistry and Technology of High Explosives." A significant place in her scientific interests was occupied by cyclic nitramines - hexogen and octogen. In 1975, a book by E.Yu. Orlova "HMX-heat-resistant explosive", which was translated and published in other countries.

Key words: nitration, aromatic nitro compounds, hexogen, octogen

Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой химии и технологии органических соединений азота (ХТОСА), декан инженерного химико-технологического факультета (ИХТ) Евгения Юлиановна ОРЛОВА родилась 20 апреля (3 мая) 1914 года в г. Москве.

Е.Ю. Орлова родилась в интеллигентной семье, которая проживала в Москве в районе «Красной Пресни». Однако, в голодные годы после революции семья была вынуждена уехать в село Осташёво Волоколамского района. После окончания сельской школы-семилетки Евгения Юлиановна приехала в Москву продолжать учиться. Она поступила в горно-химический техникум, дававший хорошую теоретическую подготовку и, что очень важно, навыки экспериментальной и, особенно, аналитической работы. Высокие требования, предъявляемые в техникуме к качественной работе и надежным результатам, сохранилась у нее на всю жизнь. Этот техникум окончили и другие известные менделеевцы.

В 1932 году Е.Ю. Орлова поступила в Московский химико-технологический институт имени Д.И. Менделеева на органический факультет, а в 1935 году была переведена на вновь созданный специальный 138 факультет. Страна начинала готовиться к войне и нужны были качественные кадры для оборонной промышленности. На

факультет набрали хорошо учившихся, активных и надежных студентов со всего МХТИ. Из выпускников этого потока, окончивших институт в 1937 году, следует отметить академика Б.П. Жукова, окончившего кафедру порохов № 42 и Е.Ю. Орлову, выпускницу кафедры №34, кафедры взрывчатых веществ.

Так, начиная с 1935 года, вся жизнь Е.Ю. Орловой, вплоть до ее смерти в 1999 году, оказалась связанной со специальным 138 факультетом, впоследствии инженерным химико-технологическим факультетом МХТИ (потом РХТУ), а жизнь факультета с ее деятельностью.

Основные научные интересы Е.Ю. Орловой были связаны с изучением процессов нитрования и технологией ароматических нитросоединений. Она приняла активное участие в разработке и создании в СССР непрерывного противоточного производства тринитротолуола, в создании оригинального процесса получения динитронафталина в среде концентрированной азотной кислоты, в разработке методов синтеза и технологии таких термостойких ВВ как диамино- и триаминотринитробензолы, диаминогексанитродифенила и других. Значительное место в ее научных интересах занимали циклические нитрамины - гексоген и октоген. Она автор около 300 научных трудов, в том числе 30 авторских свидетельств СССР. Ее научная деятельность была отмечена следующими званиями:

«Заслуженный деятель науки и техники РСФСР» (1981 г.), «Изобретатель СССР» (1985 г.), «Почётный Менделеевец» (1995 г.). Она была награждена многими правительственными наградами, в том числе двумя орденами "Знак Почета". За монографию - учебник "Химия и технология бризантных ВВ", вышедшей в СССР тремя изданиями (в 1960, 1973 и 1981 годах) Е.Ю. Орлова была удостоена Государственной премии в 1984 году.

Вспоминает кхн, доцент Витольд Львович Збарский, много лет проработавший вместе с Е.Ю. Орловой.

После окончания института Е.Ю. Орлова была зачислена в аспирантуру кафедры №34, где ее учителем и научным руководителем стал Август Георгиевич Горст. Артиллерийский офицер и ученый царской России он в 1917 году перешел на сторону Советской власти и в течение многих лет возглавлял различные организации по созданию в стране оборонной промышленности, в частности, артиллерии и боеприпасов. Оставаясь ученым, тщательно следящим за достижениями науки в этой отрасли, он, возглавив вновь созданную кафедру «Технологии ВВ» в МХТИ, пригласил на должность профессора физика К.К. Андреева, заложив тем самым основы для будущего направления работ - химической физики взрывчатых веществ, ранее в ВУЗах химического профиля отсутствующего. Перейдя работать в 1935 году в МХТИ, А.Г Горст наряду с научной работой, которую выполняла возглавляемая им группа в составе В.В. Филипчука, А.Е. Варги (добровольцем ушел на фронт и погиб в 1941 г), Е.Ю. Орловой и других, большое внимание уделял педагогической деятельности. В 1940 году он выпустил первый в нашей стране учебник – монографию «Химия и технология нитросоединений», которая в течение многих лет была основным пособием для студентов нашей специальности. Материалом этой книги являлись ароматические нитросоединения и нитрозофилы – основные ВВ в период между Первой и Второй мировыми войнами.

Главной темой технологических работ А.Г Горста был тринитротолуол, который был основным по объему производства взрывчатым веществом в 1939-1945 годах и в послевоенные годы. Этому продукту он, в большей степени инженер-технолог, чем химик-синтетик, продолжал уделять основное внимание до самой смерти в 1981 году. Последние, выполненные под его руководством, работы были посвящены нитрованию толуола и его производных в трубчатых реакторах и выяснению целесообразности нитрования динитротолуола в олеумных смесях.

Е.Ю. Орлова как человек, ученый и преподаватель сформировалась под сильным влиянием Августа Георгиевича. Стоящая на первом плане практическая полезность выполняемых работ для обороны страны определила на многие годы область ее исследований, связанных, в первую

очередь, с продолжением работ в области технологии ТНТ. Они же явились фундаментом ее кандидатской и докторской диссертаций.

Работа А.Г. Горста над сбором литературы при подготовке учебных пособий и своей книгой – первым учебником для студентов нашей специальности был примером, который подтолкнул Е.Ю. Орлову почти к подвигу - написанию и изданию основного достижения ее жизни - книге-монографии-учебнику «Химия и технология бризантных взрывчатых веществ».

Я не случайно употребил слово подвиг. Во время войны, подобно запрету на публикации работ в области ядерной физики, существовал запрет на публикации работ, связанных с производством ВВ и боеприпасов. Этот запрет в послевоенные годы существовал как в СССР, так и во многих странах за рубежом. Единственным исключением была публикация после войны немецких архивных материалов. Евгения Юлиановна, блестяще знавшая немецкий язык и постоянно следящая за публикациями в *Chemische Zeitung* (основной реферативный журнал того времени), быстро ознакомилась с этими материалами и ввела их в свои закрытые лекции. По-видимому, тогда у нее появилась мысль о написании этой книги. В 1956 году, когда я впервые появился в лаборатории Е.Ю. Орловой, она уже активно работала над рукописью.

Если до 1935 года в мире регулярно появлялись монографии, посвященные отдельным классам ВВ, то в период с 1935 до 1955 года таких книг не было. Книга А.Г. Горста была приятным исключением, но в ней не были даже упомянуты новые ВВ и составы, нашедшие применение во время Отечественной войны, в первую очередь, гексоген. Необходимо было найти и обработать всю опубликованную в различных источниках литературу по этим и новым перспективным веществам. Одновременно, как технолог, она считала для себя обязательным рассматривать даже незначительные (в ряде случаев случайные) упоминания об изменениях в этой области. Подробно была рассмотрена и патентная литература. Евгения Юлиановна решила внести в книгу и отдельные разделы из неопубликованных ранее в открытой печати своих работ. Одним из самых интересных результатов является обнаружение в 40-х годах прошлого века влияния кислотности на изомерный состав мононитротолуола, вызвавшее многочисленные лабораторные и промышленные исследования во всем мире.

Понятно, что в условиях жесткой цензуры опубликование этой книги было крайне затруднено. Издательства, в которых печаталась учебная литература для ВУЗов, в том числе химических, разумеется, сразу отказывали в просьбе. Тем более, что за пределами специалистов, работающих в области взрывчатых веществ, имя Е.Ю. Орловой было малоизвестным - абсолютное большинство ее работ к тому времени было опубликовано в закрытой печати.

Помогло умение Е.Ю. Орловой добиваться поставленной цели. Этому способствовало ее дружеские отношения в студенческие и аспирантские годы со многими ровесниками, ставшими в последующие годы крупными партийными и государственными деятелями. После многочисленных неудачных попыток Е.Ю. Орлова обратилась за помощью к одному из ответственных работников Московского горкома партии, бывшему менделеевцу (возможно это был П.Д. Демичев). В результате «Оборонгиз» дал согласие на издание, понадобилось еще 2 года, чтобы книга вышла в свет.

Книга произвела сенсацию. Она сразу стала основным пособием в ВУЗах и техникумах, где были соответствующие специальности. Она сразу стала известной и в большинстве стран, где было производство ВВ или проводились исследования их технологии. В те годы у нас не было договоров о соблюдении авторских прав, и поэтому мы не знаем в каких странах она была издана. Но в единственной в своем роде американской 10-й томной энциклопедии по взрывчатым веществам (*Encyclopedia of Explosives and Related Items* под редакцией Б.Федорова) во втором томе был приведен список наиболее важных книг по этому профилю. Из произведений советских авторов была представлена только книга Е.Ю. Орловой. Когда в 1963 году Е.Ю. Орлова приехала на первую всемирную конференцию по химии нитросоединений в Варшаве, председатель оргкомитета, вице-президент АН Польши, участник «Гексогенового комитета», профессор Т. Урбанский выделил в составе советской делегации «совершенно секретного» С.С. Новикова и первую в мире женщину-профессора в области технологии ВВ Е.Ю. Орлову. Много позднее в конце восьмидесятых годов во время поездки в США в порядке обмена группы российских криминалистов-взрывчатников у одного из наших специалистов американские специалисты поинтересовались, где он получил такое разностороннее образование в области ВВ, он ответил, что на кафедре Е.Ю. Орловой, реакция спрашивавшего была однозначной «О, Орлова!».

В конце пятидесятых - начале шестидесятых годов началась публикация в открытой печати ранее секретных сведений по химии и технологии производства как классических - тротил, тетрил, тэн, нитроглицерин, так и новых широко используемых ВВ - гексоген, октоген, соединения, содержащих тринитрометильные фрагменты.

Вышел в свет на английском языке трехтомник Т. Урбанского, в котором автор широко использовал данные из книги Е.Ю. Орловой и одновременно многие результаты работ американских и английских ученых, с которыми он вместе работал в годы Второй мировой войны. Непосредственно после прочтения этих публикаций Евгения Юлиановна вносила дополнения в свои лекции и одновременно начала подготовку второго издания книги.

Первое издание книги было быстро раскуплено. Книга широко использовалась не только в учебных заведениях, но и в НИИ и на заводах по производству и использованию ВВ. Поэтому автор сочла необходимым выпустить не дополнительный тираж 1-го издания, а существенно изменить книгу. Учитывая интересы производителей в ней приводились подробные описания многих деталей технологических процессов и их вариантов, что привело к увеличению объема книги, которая стала скорее монографией, чем учебным пособием (объем книги увеличился до почти 700 страниц). Книга появилась в печати в 1973 году.

В ходе работы над 2-м изданием книги Евгения Юлиановна опубликовала в издательстве МХТИ в 1969 году пособие «Октоген», а в 1975 году в издательстве «Недра» выпущена книга «Октоген-термостойкое ВВ». Эта книга была переведена и издана в Венгрии и, возможно, в других странах.

Понимая трудности выбора необходимого для подготовки к экзаменам и лабораторным занятиям материалов для студентов во 2-м издании (в тоже время это издание было необходимым источником данных при выполнении курсовых и дипломных проектов и работ) Е.Ю. Орлова выпустила в 1981 году третье издание - учебник, содержащий основные сведения о веществах и процессах производства бризантных ВВ. За эту книгу она была удостоена Государственной премии СССР.

После окончания лекционной работы в 1984 году Евгения Юлиановна посвятила много времени написанию книги воспоминаний, которая была издана в РХТУ, но осталась мало известной.

О том, что А.Г. Горст высоко ценил не только творческие, но и деловые качества аспирантки с Е.Ю. Орловой свидетельствует тема ее кандидатской диссертации: «Исследование противоточного метода нитрации толуола». Такая тема предполагала необходимость тесного сотрудничества с одним из заводов отрасли для проверки рекомендуемого оборудования и получения результатов на промышленных или опытных установках. И, следовательно, умения налаживать деловые отношения с сотрудниками предприятия.

Тротил уже во время первой мировой войны стал основным ВВ, производимым для артиллерийских боеприпасов и авиационных бомб. Объем его производства в мире измерялся десятками и даже сотнями тысяч тонн в год. В то же время существенное различие в условиях нитрования толуола и динитротолуола привело к использованию требующих большого количества обслуживающего персонала и экологически грязных процессов. В начале 30-х годов, особенно после прихода к власти в Германии нацистов, во многих странах Англии, Германии, СССР, но не в США, начались работы по созданию альтернативных процессов. В СССР этой работой занимались отраслевые институты, заводские лаборатории. С приходом А.Г. Горста в МХТИ к ним присоединился и наш институт. Во всех странах за основу был взят непрерывный

многостадийный противоточный вариант. Различия заключались в конструкции аппаратов, числе стадий, условиях процессов по стадиям, количестве и методах переработки отходов.

В работе Орловой рассматривалось два варианта процесса: 3-х и 4-х стадийный и нестандартное оборудование. Следует отметить, что в те годы отсутствовали хроматографические, масс-спектрометрические и другие современные физико-химические методы анализа. Поэтому каждый эксперимент требовал больших затрат времени и сырья.

Евгения Юлиановна Орлова заведовала кафедрой ХТОСА относительно небольшой срок с 1964 по 1981 годы. Ее назначили заведующим кафедрой в связи с внезапным уходом из жизни профессора Константина Константиновича Андреева. В то время на кафедре работало много его учеников, которые проводили исследования в области термического разложения, горения и детонации. Несмотря на то, что сама Е. Ю. Орлова занималась химией и технологией ВВ, она сумела сохранить научную школу К. К. Андреева, и многие

его ученики защитили докторские диссертации. Надо отметить, что в период ее заведования кафедрой ежегодно в мае месяце в МХТИ им. Д.И. Менделеева проводились Андреевские чтения, в которых принимали участие не только сотрудники и аспиранты ИХТ факультета, но и ученые из научно-исследовательских институтов РАН СССР и отраслевых институтов.

На всем протяжении своей научно-педагогической деятельности Евгения Юлиановна постоянно общалась со студентами. Ее лекции нравились студентам разных поколений благодаря четкой подаче материала и практическим знаниям технологии производства. Она была требовательна на экзаменах, но справедлива. Евгения Юлиановна выезжала на производственные практики на предприятия отрасли, где работали выпускники кафедры ХТОСА, и проводила встречи студентов разных поколений.

Все, кто учился у Евгении Юлиановны Орловой и общался с ней, сохранили самые теплые воспоминания как о талантливом ученом, замечательном педагоге, добром и мудром человеке.

УДК 547.553.1 : 547.539 : 54.058 : 66.0

Доронкина Ю.С., Карпычев Ю.В., Кондюков И.З., Краснов А.И., Коротина Ю.С.

Оптимизация способов получения и разработка технологии очистки 2-хлор-1,4-фенилендиамина с целью его использования в качестве мономера при производстве арамидного волокна

Доронкина Юлия Сергеевна – начальник лаборатории; doronkina_ys@mail.niikristall.ru.

Карпычев Юрий Владимирович – к.х.н., начальник отдела;

Кондюков Иван Зиновьевич – к.х.н., начальник лаборатории;

Краснов Александр Иванович – ученый секретарь;

Коротина Ю.С. – инженер.

АО «Государственный научно-исследовательский институт «Кристалл»,

Россия, Нижегородская область, 606040, ул. Зелёная, дом 6.

В статье рассмотрены основные подходы к получению 2-хлор-1,4-фенилендиамина, приведены данные экспериментов по получению 2-хлор-1,4-фенилендиамина из 2-хлор-4-нитроанилина, а также результаты исследований по разработке технологии очистки 2-хлор-1,4-фенилендиамина до качества, необходимого для производства арамидных волокон, сделаны выводы о близких к оптимальным технологическим параметрам указанных процессов.

Ключевые слова: 2-хлор-1,4-фенилендиамин, 2-хлор-4-нитроанилин, технология очистки, гидрогенизация, серноокислая соль.

Optimization of production methods and development of purification technology of 2-chloro-1,4-phenylenediamine for the purpose of its use as a monomer in the manufacturing process of aramid fibers

Doronkina Yu.S., Karpychev Yu.V., Kondyukov I.Z., Krasnov A.I., Korotina Yu.S..

JSC “GosNII “Kristall”,

st. Zelionaya 6, Dzerzhinsk 606040, Nizhny Novgorod region, Russian Federation

The article presents the main approaches to the production of 2-chloro-1,4-phenylenediamine, gives experimental data on the preparation of 2-chloro-1,4-phenylenediamine from 2-chloro-4-nitroaniline, as well as the results of development studies of 2-chloro-1,4-phenylenediamine purification technology with the quality degree requested for the production of aramid fibers. Conclusions are drawn about the technological parameters of these processes that are close to optimal ones.

Keywords: 2-chloro-1,4-phenylenediamine, 2-chloro-4-nitroaniline, purification technology, hydrogenization, sulfuric acid salt.

Введение

Неуклонный рост спроса на ароматические амины придает особую значимость и актуальность исследованиям, направленным на разработку технологий их получения. Замещенные аминоклорбензолы находят широкое применение при получении красителей, гербицидов, пестицидов, прочных и термостойких арамидных материалов, органокомпозитов и других практически значимых материалов [1-3]. В частности, 2-хлор-1,4-фенилендиамин (ХПФДА) является мономером для производства арамидного волокна третьего поколения типа Русар-НТ, необходимого для изготовления корпусов ракет стратегических ракетных комплексов, средств индивидуальной бронезащиты для нужд Министерства обороны, Росгвардии, МВД России, огнезащитной одежды для нужд МЧС России, разделительных центрифуг для атомной промышленности, материалов для авиационной техники.

Анализ данных литературы по различным способам получения аминоклорбензолов из соответствующих нитрохлорбензолов позволяет выделить следующие способы:

– традиционный химический способ получения [1]. В качестве восстановителя используют гидразин,

олово, сульфид натрия, железный или цинковый порошок в среде минеральных кислот. Несмотря на достаточно высокие выходы целевого продукта, основными недостатками остаются высокий расход восстановителя, большое количество отходов, высокая стоимость целевого продукта, технологические и экологические проблемы, возникающие при организации производства;

– электрохимический способ [4]. Данный метод позволяет исключить из технологии использование катализаторов с драгоценными металлами, однако высокая коррозионная способность среды и низкое качество получаемого продукта пока оставляют открытым вопрос о внедрении данного метода и разработке технологии;

– метод каталитической гидрогенизации [5-7]. Водород как восстановитель не требует утилизации и исключает образование экологически опасных отходов, обеспечивает более селективное протекание процесса по отношению к амину, содержащему галоген.

Последний способ стоит считать предпочтительным для промышленной реализации. При восстановлении нитрохлорбензолов зачастую параллельно протекает побочный процесс дегалогенирования, который снижает показатели

качества готового продукта. Кроме того, аминоклорбензолы склонны к окислению на воздухе и сами по себе являются продуктами, требовательными к условиям хранения. Чаще всего, 2-хлор-1,4-фенилендиамин, полученный в условиях, описанных в литературе, не отвечает необходимым показателям качества для его дальнейшего использования [8]. Высокие требования по чистоте, предъявляемые к мономерам для получения арамидных волокон диктуют необходимость совершенствования технологии очистки 2-хлор-1,4-фенилендиамина.

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по восстановлению 2-хлор-4-нитроанилина (ХНА) химическим способом и способом каталитической гидрогенизации, а также результаты исследовательской работы по разработке технологии очистки 2-хлор-1,4-фенилендиамина с получением продукта с необходимыми показателями качества.

Экспериментальная часть

Для получения 2-хлор-1,4-фенилендиамина из 2-хлор-4-нитроанилина способом восстановления гидразингидратом пользовались следующей методикой. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и

дозировочной воронкой, загружали заданное количество ХНА и растворителя – метанола, изопропанола (ИПС) или этанола и подогревали до заданной температуры, приливали требуемое количество триэтиламина (ТЭА) и раствора хлорного железа в метаноле. Содержимое подогревали до заданной температуры и дозировали требуемое количество гидразингидрата (ГГ). По окончании дозировки реакционной массе давали выдержку в течение определенного времени при заданной температуре. Отбирали пробу реакционной массы (РМ) на анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Затем реакционную массу осветляли активированным углём при кипении. После этого горячую реакционную массу фильтровали от угля и отправляли на стадию выделения 2-хлор-1,4-фенилендиамина в виде сернокислой соли. В ряде опытов выделяли готовый продукт, для этого сернокислую соль нейтрализовали, экстрагировали органическим растворителем, который в последующем концентрировали для получения ХПФДА.

Результаты части экспериментов по получению 2-хлор-1,4-фенилендиамина из 2-хлор-4-нитроанилина способом восстановления гидразингидратом приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты экспериментов

№ опыта	Загрузка на восстановление ХНА					Время дозировки ГГ, мин	Время выдержки, мин	Кол. выдел. ХПФДА, % от теории	
	ХНА	ГГ	Растворитель		ТЭА				Хлорид железа
	г	г	Наим.	мл	г				
73	50	26	метанол	200	15	3	240	120	72,8
74	50	26	метанол	200	30	3	60	180	75,0
75	50	26	метанол	200	30	3	120	60	76,3
68	100	52,5	метанол	400	30	6	180	0	82,2
69	100	52,5	метанол	400	30	6	180	0	80,0
76	30	15,8	ИПС	240	9	1,8	210	120	-*
77	80	42	этанол	500	23	4,8	60	60	41,2

* - в р/м остался исходный ХНА в количестве 25 % от исходного.

В результате проведённой оптимизации были подобраны близкие к оптимальным параметрам восстановления ХНА гидразингидратом: соотношение ГГ/ХНА – 1,8 моль/моль, растворитель - метанол, модуль по растворителю – 4, соотношение ТЭА/ХНА – 0,5 моль/моль, соотношение хлорид железа/ХНА – 0,037 моль/моль, время дозировки ГГ – 60 минут, время выдержки - 90 минут, температура 60 °С.

Для изучения процесса получения ХПФДА каталитической гидрогенизацией ХНА использовали статический метод проведения гидрогенизации в изотермической закрытой системе при атмосферном давлении водорода.

Схема установки для изучения процесса жидкофазной гидрогенизации ХНА при атмосферном

давлении водорода приведена на рисунке 1. Реактор жидкофазной гидрогенизации (1) состоит из емкости объемом 150 см³ с герметично закрывающейся крышкой. На крышке реактора расположены штуцеры для подвода и отвода водорода, для введения навески нитросоединения и отбора проб гидрогенизата. Реактор имеет перемешивающее устройство в виде лопастной мешалки с магнитножидкостным уплотнением, что обеспечивает надежную герметичность и отбор проб без прекращения проведения процесса гидрогенизации. Конструкция реактора также позволяет проводить непрерывное измерение во времени количества поглощаемого в реакции водорода.

Основные узлы реактора были выполнены из нержавеющей стали, прокладки, обеспечивающие герметичность системы – из эластичных материалов,

устойчивых к различным средам, что позволяло использовать различные составы растворителей и катализаторов. Привод мешалки (2) включал электродвигатель с регулируемым числом оборотов, систему валов и самоцентрирующуюся муфту (3). Такой привод обеспечивал скорость перемешивания от 30 до 550 с⁻¹ и исключал влияние внешнего массопереноса на скорость реакции.

Водород поступал в реактор из электролизера (4), снабженного источником питания (5), через систему кранов (6). Газовые бюретки (7) позволяли проводить непрерывное измерение количества водорода, поступающего в реактор, с погрешностью не выше 2 %. Изотермический режим проведения реакции обеспечивался помещением реактора в термостат (8), точность поддержания температуры была не ниже ±0,5 К.

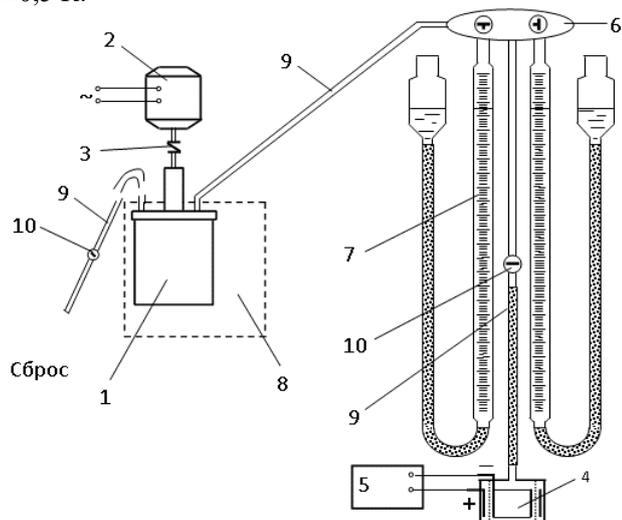


Рисунок 1. Установка для изучения кинетики жидкофазной гидрогенизации при атмосферном давлении. 1 – реактор гидрогенизации; 2 – привод мешалки; 3 – соединительная муфта; 4 – электролизер; 5 – источник питания; 6 – трехходовые краны, регулирующие газовые потоки; 7 – измерительные газовые бюретки; 8 – термостат с системой регулирования температуры; 9 – газовые линии; 10 – запорный кран.

Для исследования процесса гидрогенизации ХНА при атмосферном давлении необходимое количество катализатора, взятое методом гидростатического взвешивания, и точно известный объем используемого растворителя загружали в реактор. Систему герметизировали, термостатировали и продували водородом до полного отсутствия следов кислорода в отходящем газе, затем насыщали катализатор водородом при перемешивании до полного прекращения поглощения водорода из газовой фазы, фиксируемого по газовым бюреткам (обычно не более 30 мин). После выключения перемешивания в реактор вводили известное количество ХНА. Затем одновременно с включением перемешивания начинали измерение количества поглощенного водорода, а также отбирали пробы реакционной массы, в которых определяли концентрации реагирующих веществ методом ВЭЖХ

или методом спектроскопии. Измерения прекращали, когда наблюдаемые скорости поглощения водорода не превышали значений $(3\div 4) \cdot 10^{-3}$ см³/с.

В результате проведенных исследований и оптимизации технологических режимов были подобраны близкие к оптимальным условия каталитического гидрирования 2-хлор-4-нитроанилина на лабораторной установке (температура 60 °С, масса катализатора (1% Pt/C) 0,5 г при количестве 2-хлор-4-нитроанилина 10 г на 100 см³ жидкой фазы, растворитель - водный раствор 2-пропанола азеотропного состава с добавкой уксусной кислоты). Полученный продукт соответствовал необходимым требованиям качества для производства арамидного волокна.

Для очистки ХПФДА неудовлетворительного качества пользовались следующей методикой. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником загружали заданное количество ХПФДА, растворителя и активированного угля, подогревали до заданной температуры, давали выдержку в течение заданного времени. По окончании выдержки реакционную массу фильтровали от угля на вакуум-воронке. Раствор концентрировали, охлаждали до заданной температуры, выпавший ХПФДА фильтровали на вакуум-воронке и сушили.

Проведение по разработанной методике однократного цикла очистки ХПФДА с содержанием основного вещества менее 80% позволило получить продукт со следующими характеристиками: содержание основного вещества более 99,8 %, температура кристаллизации более 64,0 °С, цветность – менее 5 ед. цветности, массовая доля летучих веществ – менее 0,1 %. Полученные образцы очищенного ХПФДА прошли успешную проверку в процессе получения арамидного волокна типа Русар-НТ в ООО «НПП «Термотекс».

Заключение

В результате проведенных исследований выбраны близкие к оптимальным параметры получения ХПФДА методом восстановления ХНА гидразингидратом. Данный способ может быть использован для малотоннажного производства ХПФДА. Кроме того, на основании проведенных исследований рекомендованы близкие к оптимальным параметры получения ХПФДА методом каталитической гидрогенизации – способом, наиболее подходящим для реализации крупнотоннажного промышленного производства. Разработана технология очистки ХПФДА с целью получения продукта, пригодного для производства арамидного волокна.

Список литературы

1. А. с. СССР 819090. Способ получения галоиданилинов каталитическим гидрированием галоиднитробензолов /И.И. Бать, П.Н. Овчинников [и др.] // Бюл. – 1981. – № 13.
2. Синтез галогеносодержащих ароматических диаминов – мономеров для органических полимеров

и волокон. Получение, свойства волокон и нитей из ароматических полимеров / В.В. Жандарев, В.Н. Казин, В.В. Копейкин, Т.Е. Черных [и др.] // Сборник научных трудов, ВНИИВпроект. – Мытищи, 1988. - С. 55-63.

3. Синтез хлор-п-фенилендиамина / В.В. Жандарев, В.Н. Казин, В.А. Копейкин, В.Н. Лейбзон, Т.Е. Черных. // Сборник тезисов докладов III Всесоюзной конференции «Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов». – Тула, 1990. - С. 44-45.

4. Разработка лабораторного метода синтеза хлор-п-фенилендиамина электрохимическим восстановлением 2-хлор-4-нитроанилина: отчет о научно-исследовательской работе // «ИОХ РАН», договор № 53 от 25.06.1993 г. между ООО НПП «Термотекс» и ИОХ РАН. – Москва, 1993. – 18 с.

5. А. с. СССР 1541205 А1 Способ получения о-, м- или п-хлоранилина каталитическим гидрированием

соответствующих нитрохлорбензолов / О.П. Савватеев, М.В. Ключев, Ю.Г. Ерыкалов // Бюл. – 1990. - № 5.

6. Жандарев В.В., Казин В.Н., Копейкин В.В.. Кинетические закономерности жидкофазного каталитического восстановления 2-хлор-4-нитроанилина. Кинетика и катализ. – 1997. – Т. 38, №3, С. 397-402.

7. Xing, L. A new approach to high performance Co/C catalysts for selective hydrogenation of chloronitrobenzenes / L.Xing, J.Qiu, C.Liang // Journal of catalysts. - 2007. - V. 250. - IS. 2. - P. 369-372.

8. Отчет о научно-исследовательской работе «Разработать опытно-промышленную технологию получения хлор-п-фенилендиамина». 28 листов. Хоздоговор № 438-90 от 1990 г. между НПО «Химволокно» и МГО ТЕХНОХИМ при НПО ГИПХ (1990).

УДК 662.232.4

Карпычева Ю.С., Карпычев Ю.В., Коробова А.С., Мараханова Д.А.

Подходы к разработке технологии получения нитроэфиров на примере смеси динитратов 3-оксагексан- и 2-метил-3-оксапентандиолов-1,5

Карпычева Юлия Сергеевна – ведущий инженер; Karpycheva_YS@mail.niikristall.ru;

Карпычев Юрий Владимирович – к.х.н., начальник отдела синтеза;

Коробова Анастасия Сергеевна- инженер 1 категории;

Мараханова Дарья Александровна – инженер 2 категории;

АО «ГосНИИ «Кристалл», Россия, г. Дзержинск Нижегородской обл., 606040, ул. Зеленая, дом 6.

В статье рассмотрены 4 подхода к получению нитратов спиртов, определенных на основании анализа литературных и патентных исследований. Авторами предприняты попытки получения морозостойкого пластификатора - смеси динитратов 3-оксагексан- и 2-метил-3-оксапентандиолов-1,5 по каждому из предложенных подходов. В качестве наиболее перспективных направлений для разработки технологии её получения предложены нитрование в проточном реакторе в изотермическом режиме и в объемном реакторе с использованием в качестве среды нитрования инертного растворителя.

Ключевые слова: нитраты спиртов, пластификатор, нитрование, смесь динитратов 3-оксагексан- и 2-метил-3-оксапентандиолов-1,5

Approaches to the development of nitroesters production technology using the example of a mixture of 3-oxohexane- and 2-methyl-3-oxapentenediol-1,5 dinitrates

Karpycheva Yu.S. Karpychev Yu.V., Korobova A.S., Marakhanova D.A..

JSC “GosNII “Kristall”,

st. Zelionaya 6, Dzerzhinsk 606040, Nizhny Novgorod region, Russian Federation

The article deals with 4 approaches to the production of nitrates of alcohols, determined based on the literary study and patent research analysis. The authors have attempted to obtain a frost-proof plasticizer - mixture of 3-oxahexane- and 2-methyl-3-oxapentenediols-1,5 dinitrates for each of the offered approaches. Nitrations in the flow reactor in isothermal mode and in the volumetric reactor using an inert solvent as nitration medium are proposed as the most promising ways for the development of the production technology of this material.

Keywords: nitrates of alcohols, plasticizer, nitration, mixture of 3-oxahexane- and 2-methyl-3-oxapentenediols-1,5 dinitrates.

Введение

Сегодня одним из актуальных направлений в разработке СТРТ является поиск морозостойких активных пластификаторов с температурой стеклования ниже минус 70 °С для эксплуатации в широком температурном диапазоне, в том числе в условиях пониженных температур (крайнего Севера, Арктики и т.д.). Этим требованиям отвечает смесь динитратов 3-оксагексан- и 2-метил-3-оксапентандиолов-1,5 (смесь ДНЭПГ) (рис. 1).

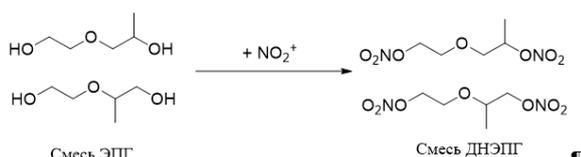


Рис. 1 Реакция синтеза смеси ДНЭПГ

Основной проблемой, ограничивающей синтез и использование многих нитратов спиртов, является, зачастую, их малая стабильность, в том числе реакционных масс, т.к. нитроэфиры за счет наличия в молекуле нитратной группы склонны к гидролизу, разложению, самовоспламенению и даже взрыву. Во многом стабильность зависит от химической структуры нитрата [1]. При этом можно выделить несколько направлений повышения безопасности технологий синтеза нитроэфиров и их использования:

- 1) подбор нитрующих агентов;
- 2) проведение реакции с использованием инертных растворителей и стабилизаторов;
- 3) применение проточных реакторов малого объема;
- 4) применение стабилизирующих добавок при хранении и вспомогательных операциях.

В ходе литературных и патентных исследований не было найдено описание синтеза смеси ДНЭПГ и её компонентов, поэтому в ходе анализа литературы были рассмотрены способы и технологии синтеза нитроэфиров в целом.

В результате литературного анализа нами было определено 4 основных подхода к организации процессов синтеза нитратов спиртов:

1. Нитрование спиртов в проточных реакторах в изотермическом режиме. Большинство реализованных в промышленности способов получения нитроглицерина основано на данном подходе. Сюда можно отнести первую установку непрерывного действия по производству нитроглицерина, организованную в 1928 г. по методу Шмидта, доработанный в дальнейшем нитратор фирмы «Майснер», нитратор Биации, технологию получения нитроглицерина, разработанную компанией «Нитроглицерин актиболагет» [2,3]. В реакторах проточного типа также получают динитрат этиленгликоля [4], динитраты диэтиленгликоля и

триэтиленгликоля, а также их смеси различного состава [5].

2. Нитрование спиртов в проточных реакторах в адиабатическом режиме. В АО «ФНЦП «Алтай» [6] разработан способ получения смеси ЛД-70. Аналогичные технологии используются авторами [7] для получения сложных эфиров азотной кислоты одноатомных спиртов. Известен способ получения 2-этилгексилнитрата нитрованием 2-этилгексанола в адиабатическом реакторе идеального вытеснения тарельчатого типа [8].

3. Нитрование спиртов в реакторах емкостного типа. Так, промышленный метод получения метилнитрата основан на нитровании метанола в объемном реакторе [9]. Сюда же относится способ получения изопропилнитрата [10]. Также известны способы получения динитратов диэтиленгликоля и триэтиленгликоля в объемных реакторах [5]. В реакторах смешения реализовано промышленное производство тэна [3]. Известны способы получения циклогексилнитрата и 2-этилгексилнитрата в аппаратах емкостного типа [11].

4. Нитрование спиртов в среде органического растворителя. Один из промышленных способов получения 2-этилгексилнитрата – нитрование в среде

инертного растворителя [12]. Авторами [13] предложен способ нитрования многоатомных алифатических спиртов в емкостном реакторе в присутствии смеси индифферентных хлорорганических растворителей для получения нитратов этиленгликоля, диэтиленгликоля и 1,2,5-пентантриола.

Экспериментальная часть

В ходе проведенного анализа научно-технической литературы по теме исследований существующих способов получения нитроэфиров, наиболее разработанным методом получения нитроэфиров является нитрование исходных спиртов. Для синтеза нитроэфирного пластификатора смеси ДНЭПГ должен использоваться гликоль, представляющий собой смесь 3-оксагексан- и 2-метил-3-оксапентандиолов-1,5 (смесь ЭПГ). Опираясь на информацию, полученную при анализе научно-технической литературы по выбранным направлениям синтеза были проведены предварительные лабораторные исследования по нитрованию смеси ЭПГ в различных режимах. Состав готового продукта анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты предварительных исследований получения смеси ДНЭПГ

№ оп.	Условия нитрования, установка (реактор синтеза)	Результат
1	В адиабатическом режиме в проточном реакторе малого объема. Нитрование азотной кислотой	Интенсивное разложение реакционной массы сразу после начала нитрования
2	В изотермическом режиме в проточном реакторе малого объема. Нитрование азотной кислотой.	Полученный продукт представлял собой смесь исходных ЭПГ и их мононитратов.
3.1	В объемном реакторе при охлаждении. Нитрование серно-азотной кислотной смесью.	Получен нитроэфирный пластификатор с удовлетворительным выходом и содержанием основного вещества. Стоит отметить случаи неконтролируемого повышения температуры с последующим разложением реакционной массы в отдельных опытах. Причины установить не удалось.
3.2	В объемном реакторе при охлаждении. Нитрование азотной кислотой.	Получен нитроэфирный пластификатор с удовлетворительным выходом и содержанием основного вещества
4	В объемном реакторе при охлаждении. Нитрование серно-азотной кислотной смесью в хлористом метиле.	Получен нитроэфирный пластификатор с удовлетворительным выходом и содержанием основного вещества

Для дальнейших исследований был выбран вариант нитрования исходной смеси ЭПГ серно-азотной кислотной смесью в инертном растворителе. Использование инертного растворителя в процессе нитрования позволяет повысить безопасность технологии синтеза нитроэфиров за счет удержания температурного предела в случае аварийных ситуаций, тем самым не допустить термического разложения нитратов. В качестве среды был выбран хлористый метилен, как инертный растворитель с низкой температурой кипения.

В рамках лабораторного исследования было изучено влияние температурного фактора, времени реакции, количества хлористого метилена и кислотной смеси, количество и длительность промывок раствора

готового продукта в растворителе на выход и качество смеси ДНЭПГ.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что проведение реакции нитрования и выдержки реакционной массы при пониженных температурах благоприятно влияет на течение процесса, позволяет повысить выход на 20 % и достигнуть содержания основного вещества более 99%. Для повышения стабильности реакционной массы и исключения процесса разложения образующейся смеси ДНЭПГ, необходимо использовать избыток азотной кислоты. При этом количество серной кислоты в нитрующей смеси должно преобладать над азотной кислотой. Такая система серно-азотной кислотной смеси позволяет не только повысить выход нитроэфирного пластификатора, но и исключить

протекание побочных реакций разложения и получить готовый продукт с высоким содержанием основного вещества –99 % и более. Добавка мочевины в кислотную смесь замедляет процесс разложения реакционной массы, что позволяет расширить временной интервал дозировки исходного компонента и времени выдержки реакционной массы. Влияние временного фактора на течение процесса, выход и качество готового продукта взаимосвязано с температурой ведения процесса. При пониженных температурах временной фактор практически не влияет на стабильность реакционной массы. Введение инертного растворителя на стадии нитрования хотя и благоприятно сказывается на безопасности процесса, однако появляется необходимость в добавлении еще одной стадии процесса – отгонки инертного растворителя. В ходе исследований установлено минимальное массовое соотношение смесь ЭПГ : растворитель для обеспечения безопасности технологического процесса.

Стоит отметить, что на выход и качество смеси ДНЭПГ заметное влияние оказывает технология выделения готового продукта, а именно: отмывка раствора смеси ДНЭПГ от следов отработанной кислоты, т.к. показатель кислотности для нитроэфиров строго регламентирован и оказывает влияние на их дальнейшую стабильность и химстойкость. Чем выше кислотность готового продукта, тем хуже его химическая стойкость, однако влияние показателя кислотности на химстойкость заметно снижается при добавлении в готовый продукт стабилизирующих добавок.

Заключение

Проведен анализ научно-технической литературы, на основе которого определены 4 основных подхода к нитрованию гликолей. Исходя из полученных данных были проведены предварительные лабораторные исследования по нитрованию смеси ЭПГ в различных режимах. По результатам предварительных исследований для получения смеси ДНЭПГ был выбран вариант нитрования исходной смеси ЭПГ серно-азотной кислотной смесью в хлористом метиле в объемном реакторе.

В результате разработан способ получения нитроэфирного пластификатора смеси ДНЭПГ нитрованием смеси ЭПГ серно-азотной кислотной смесью в инертном растворителе в объемном реакторе, отличающийся высокими показателями безопасности за счет использования низкокипящего растворителя, что в случае возникновения внештатных ситуаций позволит сдерживать теплоту протекающей реакции. Данный способ синтеза позволяет получить нитроэфирный пластификатор с содержанием основного вещества более 99 %. В процессе исследования выход нитроэфирного пластификатора был увеличен практически до количественного. Разработанный технологический процесс был отработан в условиях опытного производства.

Стоит отметить, что перспективными направлениями дальнейших исследований являются нитрование в объемном реакторе при охлаждении и в

проточном реакторе в адиабатическом или изотермическом режиме, т.к. в данном случае возможно получить смесь ДНЭПГ без примеси хлорорганического растворителя и соответственно отпадает необходимость в стадии отгонки и сушки от растворителя. Нитрование в проточном реакторе малого объема позволит повысить безопасность процесса за счет малой загрузки установки синтеза по нитроэфиру.

Список литературы

1. Bi, X.L. Research progress in synthesis and nature pyrolysis of nitrate ester / X.L. Bi, J.P. Liu // Hazard Mater Secur Emerg Technol – 2011. – P. 35-38.
2. Наум Ф. Нитроглицерин – М.: Госхимиздат, 1934. – 203 с.
3. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – Изд. 3-е, перераб. _.: Химия, 1981. – 312 с.
4. Synthesis of an energetic nitrate ester / D.E. Chavez, M.A. Hiskey, D.L. Naud, D. Parrish // Angew Chem. Int. – 2008. – Ed 47. – P. 8307-8309.
5. Yang R.H. Preparation pf typical nitrate esters // Beijing Institute of Technology. – 2010.
6. Пат. 2188817 RU C2, C07C201/02 Способ получения жидких нитроэфиров и установка для его осуществления / Питеркин Р.Н., Просвиринов Р.Ш., Гимадеев Р.С., Полетаев К.А. – 20001300445/04; заявл. 04.12.2000; опубл. 10.09.2002. – С.8.
7. Пат. 2351583 RU C2, C07C201/02 Способ получения сложных эфиров азотной кислоты одноатомных спиртов / Пельманн Ю., Поттхарст Ф., Германн Г., Конечны П., Хэндель М., Гебауер Ю. – 2006140866/04; заявл. 20.11.2006; опубл. 10.04.2009, Бюл. 10. – С.11.
8. Пат. 2259348 RU C1, C07C203/04 Способ получения 2-этилгексилнитрата непрерывным методом / Аникеев В.Н., Жуков Ю.Н., Егоров С.А., Ананьин А.А., Янкилевич В.Н., Жуков А.Н. – 2004103173/04; заявл. 04.02.2004; опубл. 27.08.2005, Бюл. 24. – С.14.
9. Pat. 201110456374 CN, C07C203/04 The preparation of methyl nitrate / Liu J.P., Yang R., Wang H. et al. – заявл. 2011.
10. Pat. 2734910 US, C07C203/04 Manufacture of propyl nitrate / Hinkamp J.B., Sugimoto R., Dittmar H.R., Oak R. – заявл. 02.08.1952; опубл. 14.02.1956. – С.3.
11. Питеркин Р.Н., Чесалов А.М. Нитрование циклогексанола в среде растворителей // Химическая промышленность. – 2000. - №9. – С. 483-486.
12. Pat. EP0129995 B2, C07C201/02 The process for the manufacture of nitric acid esters / Stiff A.J. – заявл. 24.6.1983; опубл. 04.06.1984. – С.7.
13. Пат. 2567236 RU C1, C07C201/02 Безопасный способ получения алифатических полинитратов спиртов в промышленных условиях / Руденко Д.В., Астратъев А.А., Дашко Д.В., Степанов А.И., Санников В.С., Рыбин В.Е., Федотов П.И., Росляков А.Г. – 2014131513/04; заявл. 29.07.2014, опубл. 10.11.2015. – Бюл. 31. – С. 11.

УДК 544.45

Мельникова Л.Я., Синдицкий В.П., Коннов А.А., Кленов М.С.

Влияние строения изомерных динитропиразолов на механизм горения их азо производных

Мельникова Людмила Ярославна – аспирантка кафедры химии и технологии органических соединений азота ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва

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: yvs@muctr.ru

Коннов Алексей Анатольевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория азотсодержащих соединений ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия.

Кленов Михаил Сергеевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии нитросоединений ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия.

В статье исследованы закономерности горения и установлен механизм горения изомерных 1,2-бис(динитро-1H-пиразол-1-ил)диазенов. Обнаружено, что горение изомерных азосоединений подчиняется различным механизмам обусловленным различной термической стабильностью и различной летучестью исходных изомерных динитропиразолов.

Ключевые слова: горение, энергетические материалы, 1,2-бис(3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)диазен, 1,2-бис(3,5-динитро-1H-пиразол-1-ил)диазен

Influence of the structure of isomeric dinitropyrazoles on the combustion mechanism of their azo derivatives

Melnikova L.Ya.,¹ Sinditskii V.P.,¹ Konnov A.A.,² Klenov M.S.²

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

² Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow, Russian Federation

The article examines the combustion behaviors and establishes the combustion mechanism of isomeric 1,2-bis(dinitro-1H-pyrazol-1-yl)diazenes. It was found that the combustion of isomeric azo compounds obeys different combustion mechanisms, which is associated with different thermal stability and different volatility of the starting isomeric dinitropyrazoles.

Key words: combustion, energy materials, 1,2-bis(3,4-dinitro-1H-pyrazol-1-yl)diazen, 1,2-bis(3,5-dinitro-1H-pyrazol-1-yl)diazen

Введение

Введение в состав молекулы энергонасыщенного материала азогруппы является распространенным методом увеличения энергетических характеристик [1, 2, 3]. Большинство исследований сосредоточено на введении азо мостика между двумя углеродными атомами, в то же время связывание азогруппы с атомами азота является более благоприятным с точки зрения энергетических характеристик. В работе [4] были получены такого рода соединения, 1,2-бис(3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)диазен (3,4-DNPAz) и 1,2-бис(3,5-динитро-1H-пиразол-1-ил)диазен (3,5-DNPAz) (Рис.1) при использовании N-аминодинитропиразолов. Эти соединения обладают хорошими энергетическими характеристиками, поэтому они подробно исследовались в работах [5, 6, 7]. Согласно теоретическим исследованиям, 3,4-DNPAz имеет следующие расчетные энтальпии образования в твердой фазе, $\Delta H_f(s) = 745.56$ кДж/моль, в газообразном состоянии, $\Delta H_f(g) = 966.23$ кДж/моль, и теплоту сублимации $\Delta H_{sub} = 220.67$ кДж/моль [Ошибка! Залка не определена.]. Для 3,5-DNPAz эти же авторы приводят следующие значения $\Delta H_f(s) = 723.93$ кДж/моль, $\Delta H_f(g) = 947.01$ кДж/моль и $\Delta H_{sub} = 223.08$ кДж/моль. В исходной работе [Ошибка! Залка не определена.] приводятся также расчетные значения $\Delta H_f(s)$ 2.01 кДж/г (687.4 кДж/моль) одинаковые для обоих веществ. В работе [Ошибка! Залка не о

пределена.] энтальпии образования 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz (676.6 ± 4.2 кДж/моль 675.7 ± 2.1 кДж/моль) были определены экспериментально. Поскольку из-за стерических напряжений 3,4-DNP имеет более высокую энтальпию образования $\Delta H_f(s) = 120.1$ кДж/моль, чем 3,5-DNP (93.7 кДж/моль) [8], можно было ожидать, что энтальпия образования 3,5-DNPAz также будет ниже, однако эксперимент этого не подтвердил. Сравнение энтальпий исходных динитропиразолов и азопроизводных на их основе показывает, что замещение NH связи на азогруппу приводит к увеличению энтальпии образования минимум на 436 кДж/моль. При этом азопроизводные имеют по 6 атомов азота, связанных друг с другом в одной цепочке, так называемые катенатные цепочки.

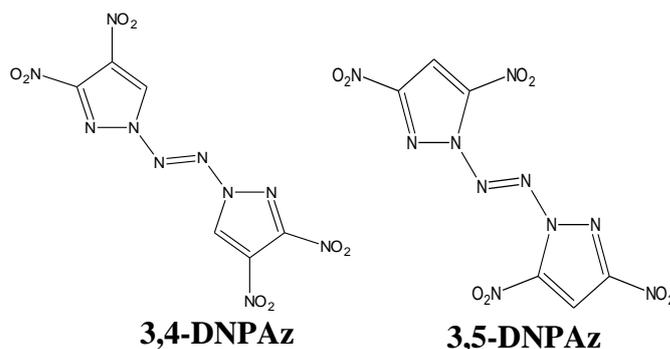


Рис.1. Структурные формулы исследуемых веществ

Термодинамическими расчетами показано, что данные азосоединения могут служить эффективными энергетическими наполнителями для высокоимпульсных ТРТ без конденсированных продуктов сгорания [7]. Следовательно, важно знать их закономерности горения. Ранее исследовалось только горение входящего в состав 3,4-DNPAz динитропразола 3,4-DNP [9]. В этой связи целью данной работы было изучение закономерностей горения изомерных 1,2-бис(динитро-1H-пирозол-1-ил)диазенов, а также исследования структуры их волны горения для установления механизма горения. Обсуждение результатов

Азосоединения оказались плохо прессующимися относительно быстрогорящими веществами, поэтому их горение при высоких давлениях было исследовано в виде тонких пластинок 6x4x0.5 мм, которые вырезались из хорошо пропрессованных таблеток диаметром 10 мм и толщиной около 0,5 мм. Оба вещества не горят в таблетках при давлениях ниже 1-2 МПа, поэтому при низких давлениях горение исследовали в виде зарядов в плексигласовых трубках

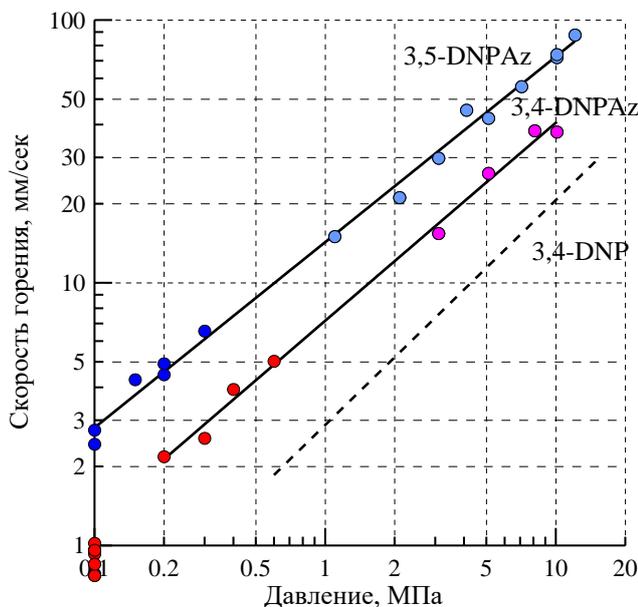


Рис. 2. Сравнение закономерностей горения азопроизводных 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz с закономерностями горения 3,4-DNP [Ошибка! Зкладка не определена.]

Чтобы понять, в чем причина столь разительного отличия, структура волны горения соединений была исследована с помощью тонких термопар, запрессованных в середину заряда. Атмосферное давление для 3,4-DNPAz является нижним пределом горения. На профиле при атмосферном давлении можно выделить температуру плавления (T_m) и температуру поверхности (T_s), над которой наблюдается низкий градиент температуры (Рис.3). Структура газовой зоны двухпламенная: температура первого пламени (~1700 К) достигается на расстоянии 0.2 мм от поверхности, затем в индукционном режиме загорается второе пламя. Однако уже при давлении 0.2 МПа структура пламени становится практически

с внутренним диаметром 4 мм. Полученные данные описываются единой зависимостью.

Зависимость скорости горения от давления 3,4-DNPAz в интервале давлений 0.2-10 МПа описывается следующим законом: $U = 7.17 \cdot p^{0.75}$. При 10 МПа скорость горения составила 37.5 мм/с (Рис.2). Плотность таблеток для 3,4-DNPAz составляла 1.67 ± 0.03 г/см³, всего 0.88 от теоретической максимальной плотности. Плотность вещества, запрессованного в трубки равна 1.73 ± 0.03 г/см³. Горение соединения 3,5-DNPAz в интервале 0.1-12 МПа описывается зависимостью $U = 14.3 \cdot p^{0.71}$. При 10 МПа скорость горения 3,5-DNPAz составила ~73 мм/с (Рис.2). Плотность таблеток для 3,5-DNPAz составляла 1.42 ± 0.03 г/см³, всего 0.78 от максимальной плотности. Плотность вещества, запрессованного в трубки, оказалась равной 1.53 ± 0.03 г/см³ (0.85 от ТМП). Как видно из рисунка, введение азо группы в 3,4-DNP значительно увеличивает скорость горения. Необычной оказалась большая разница в скоростях горения двух очень близких по свойствам изомерных соединений.

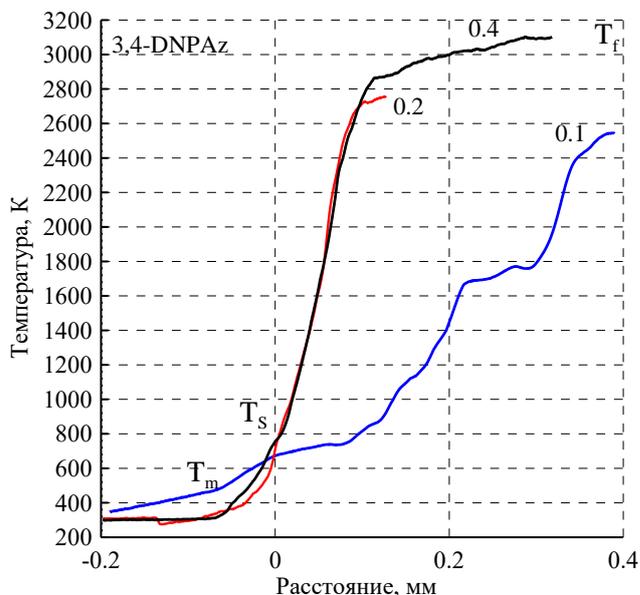


Рис. 3. Температурные профили в волне горения 3,4-DNPAz. Отмечены характерные точки - температуры плавления (T_m), поверхности (T_s) и пламени (T_f). Цифры у кривых - давление в МПа.

одностадийной, максимально измеренная температура пламени (T_f) при давлении 0.4 МПа достигает 3100 К. С учетом потерь термопары на излучение реальная температура пламени еще выше.

Структура пламени 3,5-DNPAz также двухпламенная, хотя уже при 0.2 МПа пламена практически сливаются (Рис.4). Отличием профиля 3,5-DNPAz от профиля 3,4-DNPAz является высокий градиент температуры непосредственно над поверхностью: при атмосферном давлении градиент равен 10^5 К/см, а при 0.2 МПа величина градиента выходит за пределы возможностей термопары. Другим отличием является более низкая максимально

измеренная температура пламени (T_f), которая при давлении 0.2 МПа достигает 2600 К.

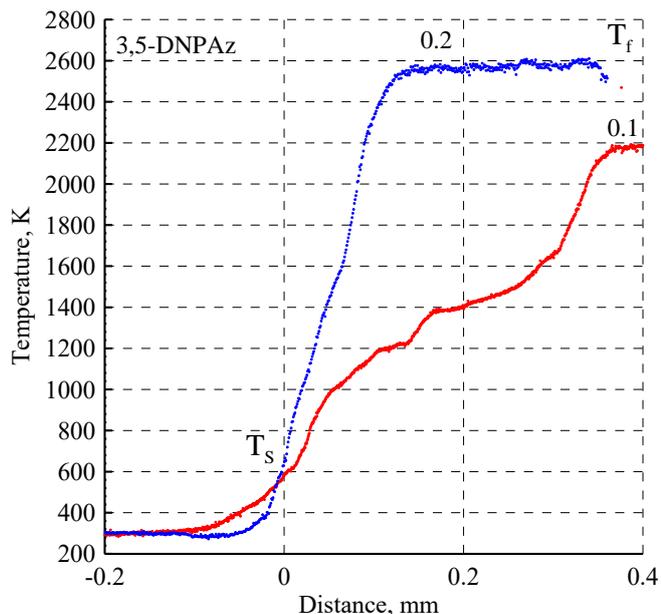


Рис. 4. Температурные профили в волне горения 3,5-DNPaz. Отмечены характерные точки: температуры плавления (T_m) и пламени (T_f). Цифры у кривых - давление в МПа.

Температуры поверхности удается идентифицировать только в узком интервале давлений: 0.1-0.2 МПа для 3,5-DNPaz и 0.1-0.3 МПа для 3,4-DNPaz. Чтобы получить зависимость температуры поверхности от давления с хорошей точностью, полученные экспериментальные точки описывались зависимостью с фиксированным наклоном L_v/R . Теплоту испарения L_v рассчитывали по программе ACD/Labs (106 кДж/моль для 3,5-DNPaz и 94 кДж/моль для 3,4-DNPaz). Корректность описания для 3,5-DNPaz ($\ln(p)$, атм = $-10483/T + 16.3$) подтверждена согласием с начальным давлением паров в манометре Бурдона, полученным при более низких температурах (Рис.5). В случае 3,4-DNPaz ($\ln(p)$, атм = $-12733/T + 18.6$) такую проверку провести нельзя из-за низкого давления паров в температурном интервале работы манометра Бурдона.

Как видно из Рис.5, температуры поверхности 3,5-DNPaz близки к температурам поверхности гексогена, в то время как температуры поверхности 3,4-DNPaz значительно выше и превышают температуры поверхности исходного 3,4-DNP [Ошибка! Закладка не определена.]. Высокие температуры поверхности и низкий градиент температуры в газовой фазе у поверхности позволяют предположить, что скорость горения 3,4-DNPaz определяется кинетикой тепловыделения в конденсированной фазе. Действительно, кинетика ведущей реакции горения, рассчитанная на основании экспериментальных скоростей горения и температур поверхности [10], хорошо согласуется с кинетикой

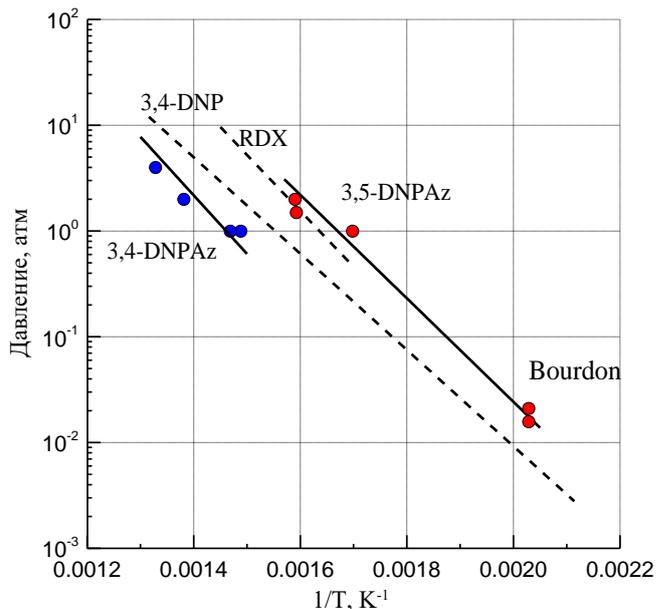


Рис. 5. Сравнение зависимости давления паров от температуры (или зависимости температуры поверхности от давления) для 3,4-DNPaz и 3,5-DNPaz, а также 3,4-DNP и гексогена RDX. Точки при высоких температурах – экспериментальные температуры поверхности, точки при низких температурах – давление в манометре Бурдона.

разложения 3,4-DNPaz, определенной с помощью ДСК и манометрии.

Температуры поверхности 3,5-DNPaz близки к температурам поверхности гексогена, горение которого, как известно [11], определяется скоростью тепловыделения в конденсированной фазе. Однако, скорость горения 3,5-DNPaz значительно превосходит скорость горения RDX, следовательно, время пребывания вещества в конденсированной фазе очень небольшое и, следовательно, доля разложившегося вещества в этой зоне несущественна. С учетом высокого градиента температуры над поверхностью можно утверждать, что скорость горения 3,5-DNPaz, в отличие от 3,4-DNPaz, определяется реакциями в газовой фазе. Как показывают данные ДСК, в конденсированной фазе при разложении 3,5-DNPaz выделяется значительно меньше энергии, чем при разложении 3,4-DNPaz. Это связано с большей термической стабильностью и большей летучестью 3,5-DNP по сравнению с 3,4-DNP [12]. Именно эти свойства и ответственны за различные механизмы горения двух изомерных азосоединений.

Список литературы

1. Sheremetev A. B., Kulagina V. O., Aleksandrova N. S., Dmitriev D. E., Strelenko Y. A., Lebedev V. P., Matyushin Y. N. Dinitro trifurazans with oxy, azo, and azoxy bridges // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1998. – Vol. 23. – №. 3. – P. 142-149.

2. Zhang J., Shreeve J. M. Nitroaminofurazans with azo and azoxy linkages: A comparative study of structural, electronic, physicochemical, and energetic properties //The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – №. 23. – P. 12887-12895.
3. Sinditskii V. P., Burzhava A. V., Sheremetev A. B. Macrocyclic tetra (azo-) and tetra (azoxyfuran) s: Comparative study of decomposition and combustion with linear analogs //Energetic Materials Frontiers. – 2021. – Vol. 2. – №. 2. – P. 87-95.
4. Yin P., Parrish D. A., Shreeve J.N.M. N-Diazo-bridged nitroazoles: catenated nitrogen-atom chains compatible with nitro functionalities. Chemistry–A European Journal. – 2014. – Vol. 20. – №. 22. – P. 6707-6712.
5. Jing M., Li H., Wang J., Shu Y., Zhang X., Ma Q., Huang Y. Theoretical investigation on the structure and performance of N, N'-azobis-polynitrodiazoles //Journal of molecular modeling. – 2014. – Vol. 20. – P. 1-9.
6. Zhao X., Qi C., Zhang R., Zhang S., Li S., Pang S. The stability and decomposition mechanism of the catenated nitrogen compounds //Journal of molecular modeling. – 2015. – Vol. 21. – P. 1-6.
7. Кленов М.С., Лемперт Д.Б., Коннов А.А., Гуляев Д.А., Вацадзе И.А., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Мирошниченко Е.А., Воробьев А.Б., Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В., Пивкина А.Н., Дмитриенко А.О., Тартаковский В.А. 1,2-Бис(нитроазол-1-ил)диазены: усовершенствование метода синтеза, определение энтальпий образования и расчет основных энергетических характеристик смесевых твердых ракетных топлив на их основе // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – Т. 71. – № 6. – С. 1123-1134.
8. Lebedev V. P., Matyushin Y. N., Inozemtcev Y. O., Dalinger I. L., Shevelev S. A., Fomenkov I. V. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles // 29th Intern. Annual Conference of ICT. – Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 30 June – 3 July 1998. – Paper 180.
9. Sinditskii V. P., Smirnov S. P., Egorshchikov V. Y., Chernyi A. N., Shkineva T. K., Palysaeva N. V., Dalinger I. L. Thermal decomposition peculiarities and combustion behavior of nitropyrazoles //Thermochimica acta. – 2017. – Vol. 651. – P. 83-99.
10. Sinditskii V. P., Egorshchikov V. Y., Serushkin V. V., Levshenkov A. I., Berezin M. V., Filatov S. A., Smirnov S. P. Evaluation of decomposition kinetics of energetic materials in the combustion wave //Thermochimica Acta. – 2009. – Vol. 496. – №. 1-2. – P. 1-12.
11. Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Серушкин В. В., Филатов С. А. Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе //Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48. – №. 1. – С. 89–109.
12. Gorn M. V., Monogarov K. A., Dalinger I. L., Melnikov I. N., Kiselev V. G., Muravyev N. V. Pressure DSC for energetic materials. Part 2. Switching between evaporation and thermal decomposition of 3, 5-dinitropyrazole //Thermochimica Acta. – 2020. – Vol. 690. – P. 178697.

УДК 662.331.11

Аверьянов А.А., Козлов А.В., Денисюк А.П.

Влияние катализаторов на скорость горения баллиститных порохов с одинаковой температурой горения на основе различных пластификаторов

Аверьянов Артем Андреевич – аспирант 1 года, лаборант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, averianov.a.a@muctr.ru;

Козлов Александр Владимирович – студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

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.

Исследовано влияние фталата меди-свинца (ФМС) в индивидуальном виде и в сочетании с углеродными нанотрубками (УНТ) на скорость горения двух образцов с одинаковыми температурами и скоростями горения, отличающихся пластификаторами: 1 - динитродиэтиленгликоль (ДНДЭГ), 2 - нитроглицерин (НГЦ). ФМС на скорость горения образца с ДНДЭГ оказывает меньшее влияние, чем на образец с НГЦ. Для обоих образцов он значительно уменьшает значение v . Главным отличием в катализе горения образцов является то, что для первого образца УНТ повышают влияние ФМС на всем интервале давлений, а для второго – снижают при давлении ниже ~ 3 МПа.

Ключевые слова: баллиститные топлива, углеродные нанотрубки, регулирование скорости горения, температура горения.

Influence of catalysts on the burning rate of double base propellant on different plasticizers with the same combustion temperature based

Averianov A.A.¹, Denisjuk A.P.¹, Kozlov A.V.¹.

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

The effect of copper-lead phthalate (CLP) individually and in combination with carbon nanotubes (CNTs) on the combustion rate of two samples with similar temperatures and combustion rates, differing plasticizers, was investigated: 1 - dinitrodiethylene glycol (DNDEG), 2 - nitroglycerin (NG). CLP has less effect on the combustion rate of the sample with DNDEG than on the sample with NG. For both samples, it significantly decreases the value of v . The main difference in the combustion catalysis of the samples is that for the first sample CNTs increase the influence of CLP over the whole pressure range, while for the second sample it decreases at pressures below ~ 3 MPa.

Keywords: double base propellant, carbon nanotubes, combustion rate control, combustion temperature.

Введение

Известно, что пороха достаточно широко используются для гражданских целей, например, для различных газогенераторов, в противораковых ракетах, для оживления нефтяных скважин. Они должны иметь низкую чувствительность к механическим импульсам, различную скоростью горения при низкой зависимости её от давления и начальной температуры заряда. Очевидно, что эти пороха должны иметь и низкую стоимость производства.

В большинстве случаев для гражданских целей используются баллиститные пороха на основе нитроцеллюлозы (НЦ), пластифицированной нитроглицерином (НГЦ), как в индивидуальном виде, так и в смеси с дополнительными охлаждающими пластификаторами – динитротолуолом (ДНТ), дибутилфталатом (ДФБ) и др. Общеизвестно, что скорость горения и зависимость её от давления для таких порохов регулируется с помощью катализаторов.

Из анализа характеристик нитроглицериновых порохов можно полагать, что в ряде случаев целесообразно использовать составы, в которых пластификатором является динитродиэтиленгликоль

(ДНДЭГ), который имеет более низкую чувствительность, стоимость, более высокую термическую стабильность и обладает лучшей пластифицирующей способностью к нитроцеллюлозе. [1] по сравнению с НГЦ.

Однако возможность регулирования скорости горения составов с ДНДЭГ изучены в гораздо меньшей степени. Поэтому целью данной работы было изучение влияния катализатора на скорость горения состава с ДНДЭГ и сравнение его с влиянием этого катализатора на скорость горения образца с такой же расчетной температурой горения и с таким же содержанием НЦ, но в котором пластификатором является НГЦ в сочетании с ДНТ и ДБФ. Расчетная температура горения образцов равна 2217 К.

Экспериментальная часть

Исследование проводили на образцах следующего состава. Образец №1 содержит 49% нитроцеллюлозы (12%N), 49% ДНДЭГ, 1% дифениламина (ДФА) и 1% индустриального масла (ИМ). Образец №2 содержит 49% нитроцеллюлозы (12%N), 35% НГЦ, 8,1% ДНТ, 5,9% ДБФ, 1% ИМ, 1% ДФА. В качестве катализатора использовался фталат меди-свинца (ФМС) с

диаметром частиц ~ 1 мкм в индивидуальном виде а и в сочетании с углеродными нанотрубками (УНТ) марки «Таунит-МД», которые вводились в базовые составы сверх 100% за счет пропорционального уменьшения всех его компонентов. В составе образцов содержащие катализатора равно $\sim 2,9\%$, а УНТ $\sim 0,96\%$). Выбор УНТ в качестве углеродных материалов обоснован тем, что они лучше, чем сажа увеличивают эффективность действия катализаторов баллистических топлив [2.3]. Катализатор снижает температуру горения на 74 К, а в сочетании с УНТ на 152К. Образцы топлива изготавливали с использованием вальцевания и проходного прессования.

Скорость горения определяли с помощью прибора постоянного давления методом угловых точек на образцах цилиндрической формы диаметром 6 мм и высотой 15-20 мм. Эффективность действия катализатора оценивалась параметром $Z=U_k/U_0$, где U_k и U_0 – скорости горения катализированного образца и образца без катализатора, а катализатора с УНТ величиной $Z^*=U_{k+UM}/U_0$, где U_{k+UM} – скорость горения образца с катализаторами и УМ, кроме того устанавливалось влияние УНТ на скорость горения образца с катализатором величиной $Z^{YM}=U_{k+UM}/U_k$, а также влиянием на коэффициент ν в законе скорости горения $U=BP^\nu$. Результаты экспериментов приведены на рисунках 1 и 2 и в таблице 1.

Как видно из полученных данных, для ФМС зависимость $Z(p)$ имеет два участка: в интервале 1-6 МПа влияние катализатора уменьшается очень слабо, что наблюдается очень редко для такого интервала давлений, и поэтому на этом участке значение ν уменьшается очень мало (с 0,82 до 0,77). На втором участке значение Z снижается более резко и параметр ν снижается почти до 0 (в 16,4 раза). УНТ значительно повышают влияние катализатора – скорость горения базового образца увеличивается в 2,8 раз (без УНТ в 1,9 раз)

Далее было изучено влияние этих катализаторов на образец №2. Результаты представлены на рисунках 3, 4 и в таблице 2.

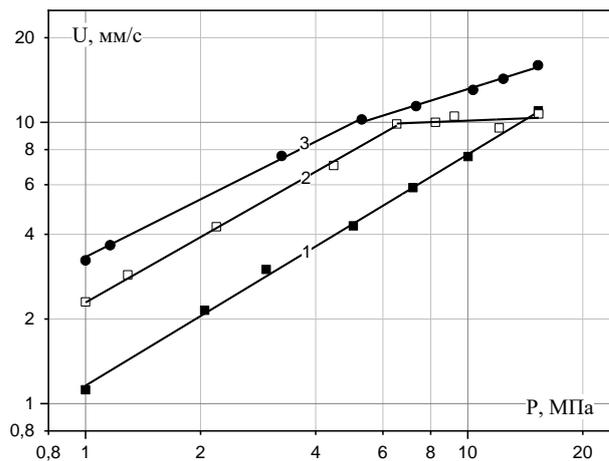


Рис. 1 - Зависимость скорости горения от давления топлив на ДНДЭГ:

1 – Без катализатора; 2 – 3%ФМС;
3–3%ФМС+1%УНТ

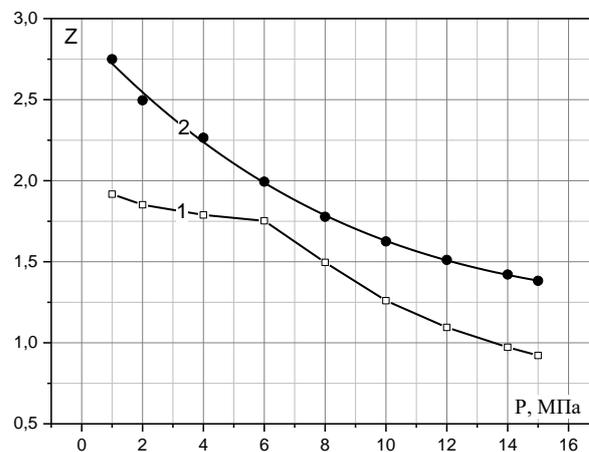


Рис. 2. Зависимость эффективности действия катализатора от давления для топлив на ДНДЭГ:
1 – 3%ФМС; 2 – 3%ФМС+1%УНТ

Таблица 1. Параметры горения топлив на ДНДЭГ с катализаторами

Добавка	Закон горения $U=BP^\nu$		U_1 , мм/с	Z_1	Z_1^*	Z_1^{YM}	U_6 , мм/с	Z_6	Z_6^*	Z_6^{YM}
	B	ν								
	1,2	0,82	1,2	-	-	-	5,2	-	-	-
2,9%ФМС	2,3	0,77	2,3	1,9	-	-	9,1	1,8	-	-
2,9%ФМС+0,96%УНТ	3,3	0,68	3,3	-	2,8	1,4	11,2	-	2,2	1,2
	4,9	0,42								

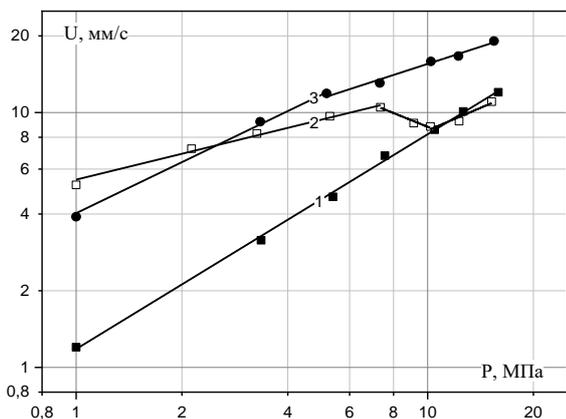


Рис. 3. Зависимость скорости горения от давления топлив на НГЦ: 1 – Без катализаторов; 2 – 3%ФМС; 3 – 3%ФМС + 1%УНТ

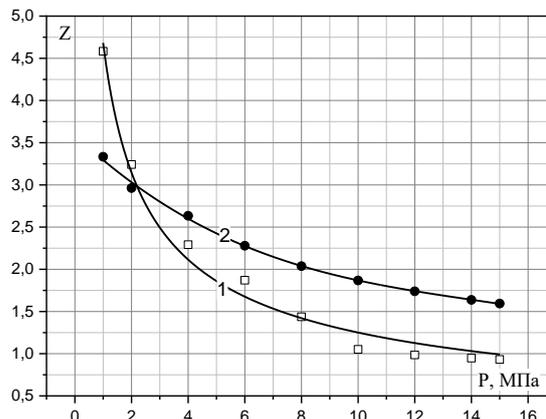


Рис. 4. Зависимость эффективности действия катализатора от давления для топлив на НГЦ: 1 – 3%ФМС; 2 – 3%ФМС + 1%УНТ;

Из рисунка 3 видно, что влияние ФМС на скорость горения качественно довольно близкое. На зависимости $U(p)$ образца с НГЦ также два участка с существенно различными значениями ν . Но для образца с НГЦ эффективность действия ФМС значительно выше, чем для образца с ДНДЭГ. Количественно это показано в таблице 3.

Принципиальным отличием в катализе горения образцов является то, что для образца с ДНДЭГ

эффективность влияния ФМС при введении его с УНТ увеличивается во всем интервале давления, в отличие от этого для образца с НГЦ УНТ в диапазоне пониженного давления (1-3 МПа) снижают влияние катализатора в 1,4 раза при 1 МПа, а при более высоком давлении (до точки излома на зависимости $U(p)$) увеличивают влияние катализатора: например, при давлении 6 МПа ~ в 1,3 раза.

Таблица 2. Параметры горения топлив на НГЦ с катализаторами

Добавка	Закон горения $U = B P^\nu$		U_1 , мм/с	Z_1	Z_1^*	Z_1^{YM}	U_6 , мм/с	Z_6	Z_6^*	Z_6^{YM}
	B	ν								
	1,2	0,84	1,2	-	-	-	5,4	-	-	-
2,9%ФМС	5,5	0,34	5,5	4,6	-	-	10,1	1,9	-	-
	31,7	-0,56								
	2,2	0,59								
2,9%ФМС + 0,96%УНТ	4,0	0,67	3,9	-	3,3	0,7	13,3	-	2,5	1,3
	5,5	0,45								

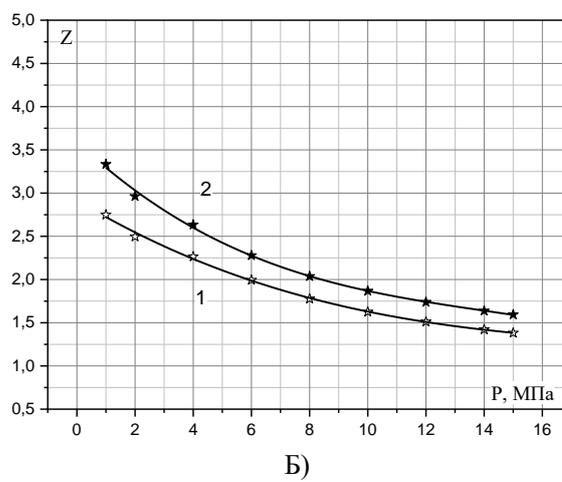
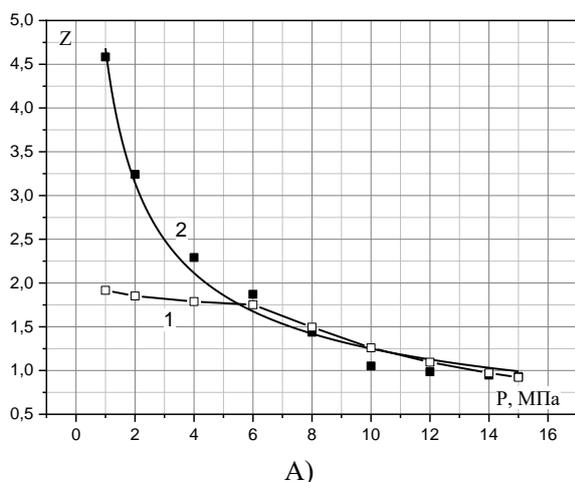


Рис. 5 – Зависимость эффективности действия катализатора от давления для топлив на 1 – ДНДЭГ, 2 – НГЦ: А) – 3%ФМС; Б) – 3%ФМС+1%УНТ

Таблица 3 – Сравнение основных характеристик составов с различным пластификатором при одинаковой расчетной температурой горения

Катализаторы	Пластификатор	U_1 , мм/с	Z_1	Z_1^{YM}	$v_{(мин)}$	U_{10} мм/с	Z_{10}	Z_{10}^{YM}	$T_{г,К}$
Без катализатора	НГЦ	1,2	-	-	0,84 (1-15МПа)	8,3	-	-	2217
	ДНДЭГ	1,2	-	-	0,82 (1-15МПа)	7,9	-	-	2217
3%ФМС	НГЦ	5,5	4,6	-	-0,56 (7-10МПа)	8,7	1,1	-	2144
	ДНДЭГ	2,3	1,9	-	0,05 (6-15МПа)	10,1	1,3	-	2146
3%ФМС +1%УНТ	НГЦ	3,9	3,3	0,7	0,45 (5 - 15МПа)	15,5	1,9	1,8	2066
	ДНДЭГ	3,3	2,8	1,4	0,45 (5-15МПа)	12,9	1,6	1,3	2071

Обсуждение результатов

Из анализа полученных результатов следует что:

- Базовые образцы на основе различных пластификаторов, имеющие одинаковые расчетные температуры горения по скорости горения почти не отличаются;

- На скорость горения образца с ДНДЭГ ФМС в индивидуальном виде оказывает меньшее влияние, чем на образец с НГЦ (рис. 5, таблица 3), так при давлении 1 МПа для образца с ДНДЭГ значение $Z = 1,9$, а для образца с НГЦ – 4,6 (различие в 2,4 раза);

- Главное, что для обоих образцов ФМС значительно уменьшают значение v , но в разном диапазоне давлений: для образца с ДНДЭГ с 0,88 до 0,05 ($\Delta p = 6 - 15$ МПа), а для образца с НГЦ с 0,84 до отрицательных значений ($v = -0,56$, $\Delta p = 7 - 10$ МПа);

- Снижение v происходит за счет падения эффективности действия катализатора с ростом давления, так как уменьшается условия для образования на поверхности горения сажистого каркаса, на котором и происходит катализ;

- Существенное отличие в катализе горения образцов является то, что для образца на ДНДЭГ углеродные нанотрубки повышают эффективность влияния ФМС на всем интервале давлений. Совершенно другой результат наблюдается для образца на основе НГЦ: при давлении ниже ~ 3 МПа УНТ снижают эффективность действия катализатора. Это связано с тем, что в образце на НГЦ содержится

большое количество охлаждающих добавок, которые образуют сажистый каркас на котором накапливаются частицы катализатора, и происходит катализ горения. Введение дополнительного углерода в состав способствует затруднению накоплению катализатора, понижает температуру горения, в следствии чего скорость горения падает.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о возможности существенного регулирования скорости горения порохов и уменьшения зависимости ее от давления для порохов, в которые в качестве пластификатора используют ДНДЭГ.

Список литературы

1. Д.В. Плешаков, Ю.М. Лотменцев, Shao Ziqiang, Н.Н. Кондакова, А.В. Лукашев. Сольватационные эффекты и термодинамика пластификации нитратов целлюлозы//ВМС. Серия А. 1999. №3.
2. А. П. Денисюк, Ю. М. Милехин, Л. А. Демидова, В. А. Сизов. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха// Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 483, № 6. – С. 628-630. – DOI 10.31857/S086956520003437-3.
3. А. П. Денисюк, М. Ю. Гулаков, В. А. Сизов [и др.]. Влияние катализаторов на скорость горения топлив на активном связующем с нитратом аммония // Горение и взрыв. – 2020. – Т. 13, № 4. – С. 116-121. – DOI 10.30826/CE20130412.

УДК 662.23

Доценко В.Д., Сизов В.А., Шелгачев Г.А.

Закономерности горения модельных композиций на основе энергонасыщенных олигомеров

Доценко Варвара Дмитриевна – аспирант II года обучения кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, dotsenko.v.d@muctr.ru;

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

Шелгачев Григорий Алексеевич – студент 6 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

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

В статье исследуются закономерности горения энергонасыщенных мономеров и олигомеров. Вещества с положительной энтальпией образования рассматриваются в качестве замены нитроцеллюлозы в составе баллистического топлива. Исследуются композиции совместно с нитроглицерином, возможность их изготовления по баллистической технологии, и катализа данных систем. В индивидуальном виде мономеры Z1 и Z6 превосходят по скоростям горения нитроглицерин. Олигомеры горят схоже с нитроцеллюлозой, а замена части нитроцеллюлозы в составе композиции помогает добиться результатов по скоростям горения схожих с высококалорийным порохом.

Ключевые слова: энергонасыщенные полимеры, нитроцеллюлоза, скорость горения

Model compositions based on energetic oligomers combustion regularities

Dotsenko V.D., Sizov V.A., Shelgachev G.A.

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

Combustion regularities of energy-saturated monomers and oligomers was studied. Substances with a positive enthalpy of formation are considered as a replacement for nitrocellulose in double-base propellant. Compositions with nitroglycerin and the possibility of ballistic production technology and catalysis of these systems were studied. Individually, monomers Z1 and Z6 are superior in combustion rates to nitroglycerin. Oligomers burn similar to nitrocellulose, and replacing part of the nitrocellulose in the composition helps achieve results in burning rates similar to high-calorie propellant.

Key words: energetic polymers, nitrocellulose, burning rate

Введение

В настоящее время растет интерес в использовании энергонасыщенных полимерных систем в составе баллистических и твердых ракетных топлив. Природный жесткоцепной полимер – нитроцеллюлоза, входящий в составы пороховых композиций, с одной стороны, обладает рядом преимуществ, таких как высокая механическая прочность, хорошая растворимость, совместимость с рядом доступных пластификаторов, обладает химической и физической неоднородностью, что может неблагоприятно сказываться на характеристиках готового продукта [1]. Возникает потребность в исследованиях синтезированных полимерных систем, не уступающих нитроцеллюлозе, при этом от партии к партии не изменяющих характеристик и свойств.

Синтезирование полимеров с энергонасыщенными группами обладает рядом преимуществ в приготовлении составов с требуемыми свойствами. В зависимости от цели могут варьироваться количество функциональных групп в молекуле индивидуальных веществ, тем самым регулируя величину энтальпии образования и привносимого вклада в последующие характеристики составов [2]. Увеличение энергонасыщенных групп дает улучшение баллистических характеристик, увеличение удельного импульса на несколько единиц, что положительно складывается на применении готовых композиций.

Определяющими характеристиками при введении полимерного вещества являются: энтальпия образования, коэффициент избытка окислителя, плотность. Лишь при оптимальной взаимосвязи этих характеристик можно достигнуть улучшенных характеристик композиций. В качестве энергонасыщенных групп могут выступать нитро-, нитраза-, азидогруппы [3-5].

Изучение закономерностей горения энергонасыщенных материалов различных химических классов в работе [6] показало, что при увеличении окислительно-восстановительного потенциала повышается реакционная способность окислителя, что приводит к увеличению скорости горения. Горение азидосоединений происходит за счет тепла, выделяющегося при разложении. Лимитирующей стадией будет являться распад промежуточного азидного радикала, который и будет увеличивать скорость горения.

В данной работе изучены закономерности горения энергонасыщенных мономеров в жидком и твердом состоянии, также продуктов их сополимеризации – олигомеров, композиций на их основе и возможность их катализа.

Экспериментальная часть

Были исследованы жидкие мономеры желтого цвета Z1 и Z6 и порошкообразный мономер C2, состоящий из белых кристаллов. Вещество Z1 относится к нитразосоединениям, а мономер Z6

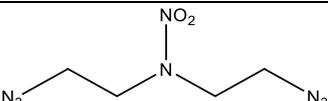
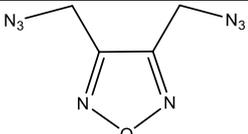
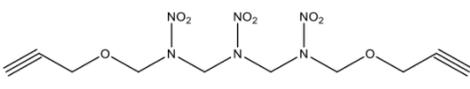
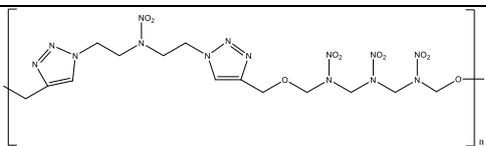
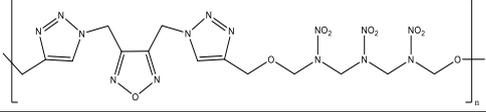
принадлежит к классу фурананов. Мономеры были загущены 4% коллоксилина от имеющейся массы вещества для обеспечения послойного горения и исключения проскоков при исследовании скорости горения. Загущение проходило в плексигласовой трубке диаметром 7 мм и высотой от 14 мм при $T \sim 50-60^\circ\text{C}$ в течение 1-2 часов при периодическом перемешивании до полного растворения коллоксилина. Изготовленные методом глухого прессования шашки длиной 14 мм. из порошкообразного вещества С2 бронируют в литоле в ПВХ трубки.

Вещества были синтезированы в ИОХ им. Н.Д. Зелинского, ранее были рассмотрены закономерности горения других энергонасыщенных жидких мономеров в работах [7,8].

Олигомеры Z1C2 и Z6C2 являются продуктами сополимеризации индивидуальных мономеров, они представляют стеклообразную массу желтого цвета [9]. Для изучения закономерностей горения вещества заливали в плексигласовые трубки при постоянно поддерживании температуры на уровне $\sim 80-90^\circ\text{C}$. Исключение воздушных включений и равномерное распределение полимера в трубке при плотной упаковке олигомера в расплавленном состоянии предотвращает проскоки пламени.

Структура и характеристики изученных веществ представлены в таблице 1. Температура горения рассчитана по программе "Real" [10]. Энтальпии образования были рассчитаны по методу вклада отдельных групп.

Таблица 1. Характеристики изученных веществ

Мономер (шифр)	Структурная формула	Брутто-формула	ΔH_f , кДж/кг	T_f (4МПа), К
Z1		$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_2$	3040	2141
Z6		$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_8\text{O}$	4343	2217
C2		$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_8$	569	2012
Z1C2		$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_{14}\text{O}_{10}$	585	1770
Z6C2		$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_{14}\text{O}_9$	795	1855
НЦ (12% N)		$\text{C}_{22,7}\text{H}_{29,3}\text{N}_{8,6}\text{O}_{36,1}$	-2799	2301

Изучение параметров горения осуществлялось путем сжигания образцов в приборе постоянного давления в атмосфере азота с регистрацией времени их горения с помощью датчика давления. Закономерности горения исследуемых мономеров и олигомеров представлены на рис. 1 и в табл. 2. Горение Z1 начинается с 4 МПа и наблюдается высокая зависимость от давления ($\nu = 1,74$), при давлении 10 МПа скорость превышает скорость горения нитроглицерина. Высокое значение ν может указывать на неустойчивое горение в данных условиях и возможную необходимость большего загущения мономера коллоксилином. Наибольшей скоростью горения обладает вещество Z6, фуранановый цикл, присутствующий в соединении, разлагается при высоких температурах, достигаемых в газовой фазе, как было рассмотрено в работах [12,13].

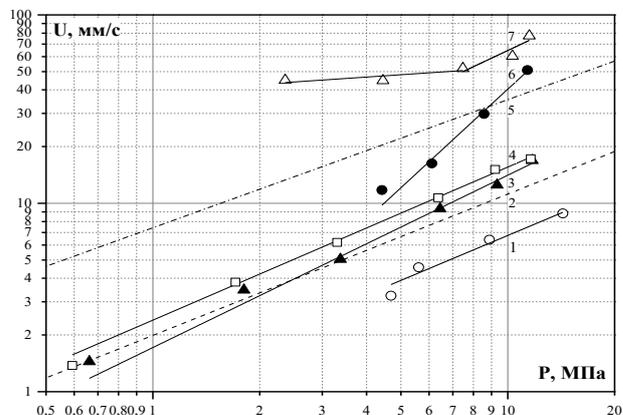


Рис. 1 Зависимость скорости горения веществ от давления: 1 – С2, 2 – НЦ (12% N), 3 – Z1C2, 4 – Z6C2, 5 – НГЦ (3% к-н), 6 – Z6, 7 – Z1

Таблица 2. Параметры горения изученных веществ

Мономер	Закон скорости горения $U=Vp^v$			U_4 , мм/с	U_{10} , мм/с
	V	v	Δp , МПа		
C2	1,09	0,79	4-14	1,9	6,7
НЦ (12%N)	1,99	0,75	1-12	3,3	11,2
Z1C2	1,71	0,91	0,5-12	3,2	13,9
Z6C2	2,4	0,81	1-12	4,2	15,5
НГЦ (3% К-Н)	7,42	0,68	1-12	19,0	35,5
Z1 [11]	0,74	1,74	4-12	8,3	40,1
Z6 [7]	39,2	0,12	2-7	42,6	63,7
	8,38	0,88	7-12		

В волне горения в процессе сгорания успевает выделиться энергия, запасенная в азо- и азоксигруппах производных фуранов, чему способствует увеличение скорости горения и температуры горения. Порошкообразный мономер C2 горит равномерно на всем исследуемом промежутке давления.

Наиболее высокую скорость показывает полимер Z6C2. Скорость горения данного полимера выше, чем у нитроцеллюлозы в 1,3 раза при давлении 2 МПа, а при давлении 10 МПа в 1,4 раза. Фурановый цикл привносит вклад в увеличение скорости горения сополимеризованного вещества. Показатели горения олигомера Z1C2 в свою очередь очень близки к показателям нитроцеллюлозы. Относительно невысокие показатели скорости горения и температуры горения определяются тепловыделением в конденсированной фазе. Более высокая скорость горения олигомеров относительно мономера C2 обусловлено более высокой температурой поверхности полимера, скорее всего, из-за меньшего испарения [9].

Для дальнейших исследований были приготовлены композиции на основе олигомеров совместно с нитроцеллюлозой (N=12%) и нитроглицерином (НГЦ). Навески НЦ и олигомера брались в соотношении 1:1, а НГЦ в двойном объеме. Приготовление образцов осуществляли методом варки по баллиститной технологии. Полученные массы вальцевали при температуре 60°C и прессовали при температуре от 45 до 55 °С.

С помощью замены части коллоксилина на полимер можно улучшить характеристики баллиститных топлив. Для композиций, в состав которых входят вышеописанные полимеры были посчитаны баллистические характеристики в программе REAL.

Таблица 3. Термодинамические характеристики композиций с полимерами

Система	$I_{уд}$, с ⁻¹	T_p , К	F , кДж/кг	T_v , К
НЦ/НГЦ (50/50)	239	3126	1172	3831
25% Z1C2+25% НЦ+50% НГЦ	238	2953	1227	3629
25% Z6C2+25% НЦ+50% НГЦ	236	2956	1216	3634

При введении полимера в состав баллиститного пороха незначительно снижается удельный импульс от 1 до 3 единиц, но при этом понижается температура

горения до 200 К, а также увеличивается сила пороха на 44-55 кДж/кг. Замена части (25%) нитроцеллюлозы в базовом порохе А на полимер увеличивает скорость горения, а также снижает показатель v по сравнению с зависимостью от давления чистых полимеров. Для композиции с применением полимера Z1C2 скорость при низких давлениях увеличивается в 1,8 раз, при высоких остаётся практически неизменной. Зависимость от давления снижается (v уменьшается с 0,92 до 0,59). Для композиции с полимером Z6C2 скорость горения увеличивается в 1,3 раза при 2 МПа, а при 10 МПа также не увеличивается.

Также была исследована возможность катализа композиций. В качестве добавок были использованы салицилат никеля в количестве 3% и углеродные нанотрубки 1,5%. Результаты исследования закономерностей горения представлены на рис. 2,3 и табл. 4.

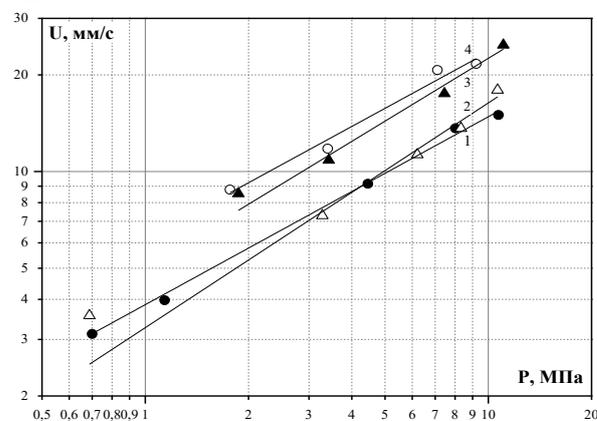


Рисунок 2. Зависимость скорости горения от давления: 1 - Композиция с Z1C2; 2 - Композиция с Z6C2; 3 - Композиция с Z6C2 + 3% SalNi + 1,5% УНТ; 4 - Композиция с Z1C2 + 3% SalNi + 1,5% УНТ

Введение катализаторов в состав композиций на основе полимеров позволило увеличить скорость горения. В случае с композицией на основе полимера Z6C2 скорость горения при давлении 2 МПа увеличилась в 1,5 раза, а при давлении 10 МПа в 1,4 раза. Наблюдается схожий эффект с порохом А, который был катализирован теми же добавками.

Эффективность добавок наибольшая в системе с полимером Z1C2. В системе с полимером Z6C2, в свою очередь, наблюдается резкое снижение эффективности при увеличении давления на всем исследованном промежутке давления.

Таблица 4. Параметры горения образцов полимеров С2 ряда и композиций на их основе

Система	U = Bpv			U2, мм/с	Z2	U10, мм/с	Z10
	B	v	Δp , МПа				
Композиция с Z1C2	3,85	0,59	1-11	5,8	-	15,0	-
Композиция с Z1C2 + 3% SalNi + 1,5% УНТ	6,17	0,58	1,5-9	9,2	1,6	23,4	1,6
Композиция с Z6C2	3,26	0,70	0,5-12	5,3	-	16,3	-
Композиция с Z6C2 + 3% SalNi + 1,5% УНТ	5,04	0,65	1,5-11	7,9	1,5	22,5	1,4
Порох А	2,79	0,74	0,5-15	4,7	-	15,3	-
Порох А + 3% SalNi + 1,5% УНТ	4,26	0,73	1-15	7,1	1,5	22,9	1,5

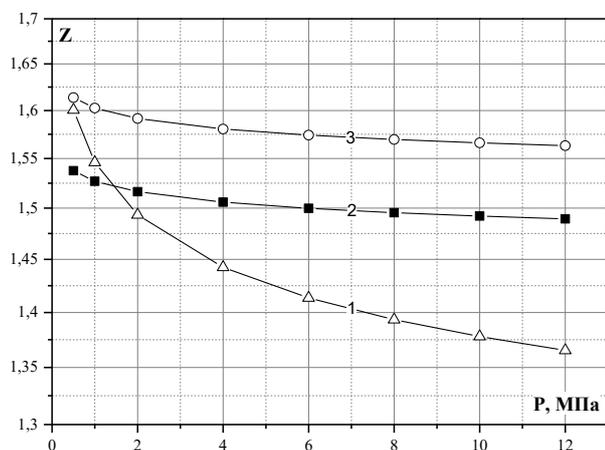


Рисунок 3. Зависимость эффективности катализатора от давления:

- 1 - Композиция с Z6C2 + 3% SalNi + 1,5% УНТ;
- 2 - Порох А + 3% SalNi + 1,5% УНТ;
- 3 - Композиция с Z1C2 + 3% SalNi + 1,5% УНТ

Заключение

Мономер Z1 имеет при повышенных давлениях большую скорость горения, схожую с нитроглицерином, но горит неустойчиво и с высокой зависимостью от давления. Мономер Z6 горит с наибольшей скоростью горения среди изученных веществ в данной работе. Порошкообразный мономер С2 горит устойчиво на исследуемом интервале давлений.

Олигомер Z6C2 горит быстрее в интервале давлений до 12 МПа, а вещество Z1C2 имеет схожие результаты с нитроцеллюлозой (12% N). Были получены композиции на их основе по баллистической технологии и переработкой методом вальцевания и прессования. При изготовлении композиций совместно с нитроцеллюлозой и нитроглицерином зависимости скорости горения от давления близки к высококалорийному баллиститному пороха А.

Эффективность действия добавок для композиции с Z1C2 проявляется в большей степени.

Список литературы

1. Tarchoun A. F., Trache D., Klapötke T. M., at all. A Promising Energetic Polymer from Posidonia oceanica Brown Algae: Synthesis, Characterization, and Kinetic Modeling // *Macromolecular chemistry and physics*. 2019. – P.15. DOI: 10.1002/macp.201900358
2. Lempert D.B., Kazakov A.L., Sheremetev A.B. Comparative ballistic efficiency of solid composite propellants: which plasticizer/polymer combination is the energetically preferred binder? // *Mendelev*

Communications. 2022. – Vol. 32, P. 601-603. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.09.010

3. Gayathri, S.; Reshmi, S. Nitrate Functionalized Polymers for High Energy Propellants and Explosives: Recent Advances. 2017. – *Polym. Adv. Technol.*, Vol. 28, P. 1539–1550. DOI:10.1002/pat.4039

4. Liu, J. Nitrate Esters Chemistry and Technology // Springer: Berlin/Heidelberg, Germany. 2019.

5. Dou, J., Xu, M., Tan, B., at all. Research progress of nitrate ester binders // *FirePhysChem*. 2023. – Vol. 3, P. 54–77. DOI: 10.1016/j.fpc.2022.09.003

6. Fogelzang A. E., Sinditskii V. P., Egorshch V. Y., Serushkin V. V. Effect of structure of energetic materials on burning rate // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 1995. – Vol. 418. P. 151-161. DOI: 10.1557/PROC-418-151

7. Доценко В.Д., Сизов В.А., Денисюк А.П. Закономерности горения энергонасыщенных мономеров // *Успехи в химической технологии*. 2021. – Т. 35, № 10. – С. 28-30.

8. Омран Ф.Ш., Доценко В.Д., Сизов В.А. Изучение свойств энергетических мономеров как возможных пластификаторов нитроцеллюлозы // *Успехи в химии и химической технологии*. 2022. – Т. 36, №10. С. 116-119.

9. Gribov P.S., Kondakova N.N., Il'icheva N.N., at all. Energetic Polymer Possessing Furazan, 1,2,3-Triazole, and Nitramine Subunits // *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. – Vol. 24. DOI: 10.3390/ijms24119645

10. Belov G.V. Thermodynamic Analysis of Combustion Products at High Temperature and Pressure // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 1998. – Vol. 23, № 2. P. 86-89.

11. Доценко В.Д., Шелгачев Г.А., Сизов В.А., Денисюк А.П. Закономерности горения энергонасыщенных горения энергонасыщенных мономеров и олигомера на их основе // *Успехи в химической технологии*. 2023. – Т. 37, №10. С. 35-38.

12. В.П. Синдицкий, Ч.Х. Хоанг, В.К. Хоанг, В.С. Санников, Д.В. Дашко. Исследование термического распада и горения 3-(4-аминофуразан-3-ил)-4-(4-нитрофуразан-3-ил)фуразана (ANTF) // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. – Т. 30, №8. С. 59-63.

13. Sinditskii V.P., Dong H. W., Serushkin V.V., Fogelzang A.E., Sheremetev A.B. Study on combustion of new energetic furazans // *Proc. 29 Inter. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 30 June -July 3, 1998. — Vol. 30. — Karlsruhe, FRG, 1998. — P. 170–1–170–11.*

УДК 544.678

Коротовская Е.В., Мурадов Р.А., Ильичева Н.Н.

Влияние 1,2,3-политриазола на термостабильность нитроцеллюлозы, пластифицированной нитроглицерином

Коротовская Екатерина Владимировна – студентка 5-го курса обучения кафедры химии и технологии высокомолекулярных веществ;

Мурадов Руслан Аликперович – студент 6-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

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

*В статье рассмотрены термо-химические свойства пластифицированной нитроглицерином композиции на основе нитроцеллюлозы и 1,2,3-политриазола. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) определены температуры разложения (T_d) и изоконверсионным методом Озавы, Флинн и Уолла и методом Киссинджера рассчитаны параметры уравнения Аррениуса применительно к разложению пластифицированной нитроглицерином композиции на основе смеси нитроцеллюлозы и 1,2,3-политриазола.**Ключевые слова: нитроцеллюлоза, политриазол, нитроглицерин, температура разложения, энергия активации разложения, уравнения Киссинджера.***Effect of 1,2,3-polytriazole on the thermal stability of nitrocellulose plasticized with nitroglycerin**

Korotovskaya E.V., Muradov R.A., Ilicheva N.N.

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

*The article examines the thermochemical properties of nitroglycerin-containing composition based on nitrocellulose and 1,2,3-polytriazole. Using the methods of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), the decomposition temperature (T_d) was determined and the isoconversion method of Ozawa, Flynn and Wall and the Kissinger method were used to calculate the parameters of the Arrhenius equation in relation to the decomposition of nitroglycerin-plasticized composition based on a mixture of nitrocellulose and 1,2,3-polytriazole.**Key words: nitrocellulose, polytriazole, nitroglycerin, decomposition temperature, activation energy of decomposition, Kissinger equations.***Введение**

В области энергетических материалов нитроцеллюлоза (NC) остается одним из самых популярных энергетических полимеров. Однако ей свойственны такие недостатки, как химическая нестабильность, высокая чувствительность к удару, низкая плотность, высокая рыхлость и высокая температура стеклования. В настоящее время разрабатываются новые энергетические материалы на основе модифицированной нитроцеллюлозы, у которой используют свободные гидроксильные группы для связывания с небольшими богатыми азотом фрагментами молекул. В работе [1] показано, что модифицированная нитроцеллюлоза, содержащая тетразольные и нитраминовые фрагменты, является более термически стабильной и обладает меньшей чувствительностью к удару, чем нитроцеллюлоза. В работе [2] исследованы плотность, содержание азота и термические свойства микрокристаллической нитроцеллюлозы с привитыми нитраминными и аминными группами. Результаты эксперимента показали, что содержание азота, плотность и скорость детонации этих соединений значительно лучше, чем у нитроцеллюлозы. Кроме модифицирования нитроцеллюлозы за счет привития эксплозифорных групп ведутся работы по использованию смеси NC с синтетическими полимерами. Известно, что полимерные системы, в состав которых входят два (или

более) полимера, сочетают свойства смешиваемых полимеров. В работе [3] были исследованы термическая стабильность, кинетика термического разложения и механические свойства топлив на основе смесей NC с энергетически активным полимером GAP-ETPE. Было показано, что с увеличением доли GAP-ETPE в связующем температура пика основного разложения и критическая температура теплового взрыва повышаются и значительно улучшается термическая стабильность. В работах [4,5] при исследовании влияния полиэфируретана на энергию активации термического разложения нитроцеллюлозы было показано увеличение E_a композиций, содержащих полиэфируретан по сравнению с энергией активации нитроцеллюлозы.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния 1,2,3-политриазола, имеющего положительную энтальпию образования, на термическую стабильность нитроцеллюлозы, пластифицированной нитроглицерином.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали 1,2,3-политриазол, синтезированный в ИОХ имени Н.Д.Зелинского РАН, нитроцеллюлозу и нитроглицерин, полученный в РХТУ им. Д.И.Менделеева, структурные формулы которых приведены на рис. 1.

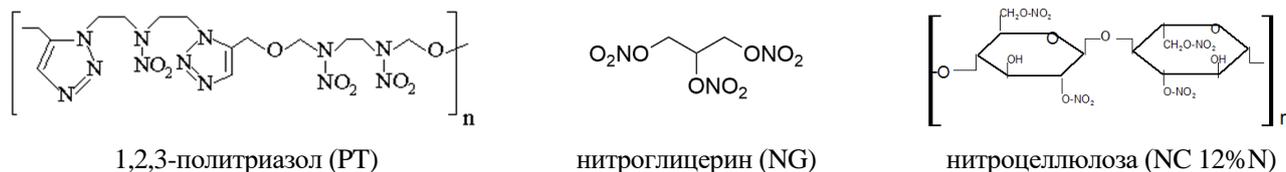


Рис. 1. Структурные формулы используемых в работе веществ.

Исследовали композиции составов NC:PT:NG=1:1:2 и NC:NG=1:1. Пластифицированные композиции готовили двухстадийным способом смешения в водной среде при 25°C (1,5 часа) и 50°C (2 часа). Полученную массу отжимали на воронке Бюхнера и затем вальцевали при 65°C до получения однородного полотна.

Процесс разложения пластифицированных нитроглицерином композиций исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК с помощью модуля DSC 822^e и термогравиметрического анализа ТГА с помощью модуля TGA/SDTA 851^e Mettler Toledo. Калибровку приборов проводили по индию и цинку. При проведении эксперимента методом ДСК образцы помещали в закрытую алюминиевую кювету объемом 40 мкл, а при проведении опытов методом ТГА образцы помещали в открытую керамическую кювету объемом 70 мкл. Масса образцов

не превышала 2,5 мг. Образец, не содержащий 1,2,3-политриазол, нагревали со скоростями 2,5, 5, 10 и 20 градусов в минуту, образец с PT нагревали со скоростями 5, 10, 15 и 20 К/мин. В опытах ДСК определяли температуры начала (T_{onset}) и пика экзотермического эффекта (T_{peak}), а также тепловой эффект разложения (ΔH). Все расчеты проводили с использованием программного обеспечения ПО STAR^e. Из опытов ТГА проводили расчет параметров уравнения Аррениуса: для метода Киссинджера определяли температуру экзотермического пика из кривых SDTA, для метода Озавы-Флинн-Уолла определяли температуру 5%-ной потери массы.

На рисунке 2а приведены кривые потери массы образцов на основе NC и смеси NC с 1,2,3-политриазолом.

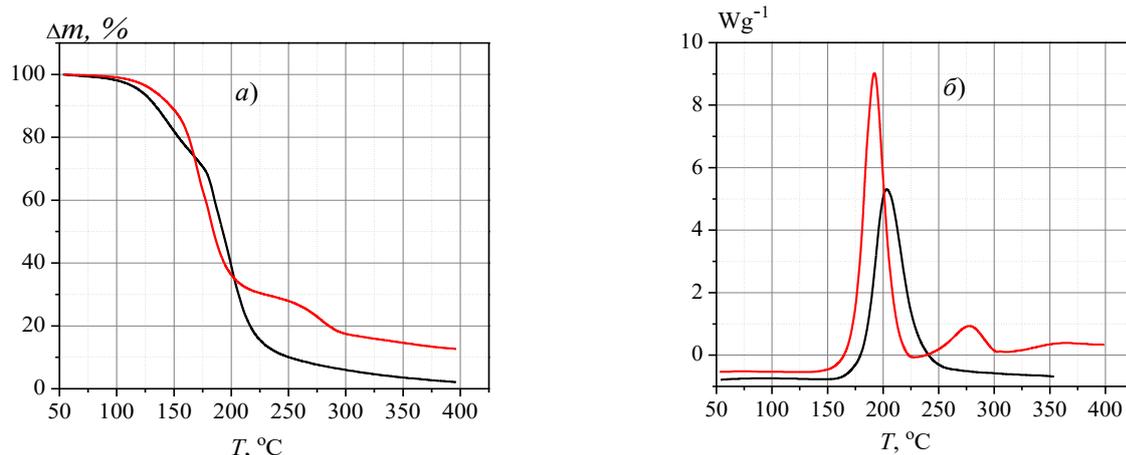


Рис. 2. ТГА-термограммы (а) и ДСК-термограммы (б) образцов NC+NG (черные кривые) и NC+PT+NG (красные кривые) при скорости нагрева 10 К/мин.

Кривая потери массы образца на основе NC имеет двухступенчатый вид, характерный для двухосновного пороха. На первом этапе в диапазоне температур от 90 до 170°C потеря массы происходит преимущественно за счет испарения NG. На втором этапе в диапазоне температур от 170 до 220°C происходит разложение NC и NG. В работе [6] методом ТГА проводили разложение двухосновного пороха и на основании полученных данных установили следующий механизм разложения: на первом этапе в интервале температур 120-160°C происходит испарение нитроглицерина; на втором и третьем в интервале температур от 170°C до 205° происходят два процесса, а именно разложение нитроглицерина и распад нитроцеллюлозы. В работе [7] неизотермическим методом ТГА показано, что в интервале температур 80 - 150°C потеря массы двухосновного пороха происходит за счет испарения NG, а разложение NC начинается после 180°C. Замена половины NC на 1,2,3-политриазол приводит к

изменению характера кривой потери массы. Хотя кривая потери массы носит двухстадийный характер, основная потеря массы происходит на первой стадии до 200-210°C и связана с разложением NC и NG, вторая высокотемпературная связана, возможно, с разложением 1,2,3-политриазола.

На рисунке 2б приведены ДСК термограммы разложения этих образцов. На термограмме NC+NG наблюдается один экзотермический пик разложения. На термограмме образца NC+PT+NG наблюдаются два экзотермических пика: первый в области температур от 170 до 220°C, второй – от 240 до 300°C. Первый пик связан с разложением NC и NG, а второй, по-видимому, с разрушением триазольного кольца PT.

В таблице 1 приведены значения потери массы, температуры и тепловые эффекты разложения композиций NC+NG и NC+PT+NG, полученные методами ТГА и ДСК при скорости нагрева 10 К/мин.

Таблица 1. Значения потери массы, температуры и тепловых эффектов образцов NC+NG и NC+PT+NG. Скорость нагрева 10 К/мин.

Характеристики	NC:NG = 1:1	NC:PT:NG = 1:1:2
<i>Метод ТГА</i>		
Потеря массы на первом этапе Δm_1 , %	29	66,0
Температурный интервал для Δm_1 , °C	90 – 172	90 – 200
Потеря массы на 109тором этапе Δm_2 , %	69,3	20,4
Температурный интервал для Δm_2 , °C	172 – 215	200 – 275
Твердый остаток после нагрева до 395°C, %	1,7	13,6
<i>Метод ДСК</i>		
Температура начала разложения T_{onset1} , °C	180	170
Температура максимальной скорости разложения T_{peak1} , °C	204	193
Тепловой эффект разложения ΔH_1 , Дж/г	1222	1306
Температура начала разложения T_{onset2} , °C	Пик отсутствует	249
Температура максимальной скорости разложения T_{peak2} , °C		277
Тепловой эффект разложения ΔH_2 , Дж/г		179,5

В композиции NC+NG за счет испарения NG теряется 29% массы и 69,3% за счет разложения. В композиции, содержащей 1,2,3-политриазол, основная потеря массы 66% происходит за счет разложения, которое начинается при температуре на 10 градусов ниже, чем разложение нитроцеллюлозы, пластифицированной NG. Замена части NC на PT приводит к увеличению твердого остатка практически в 8 раз по сравнению с композицией NC+NG.

Методом Озавы-Флинн-Уолла [8] была рассчитана энергия активации процесса, связанного с 5% потерей массы (таблица 2). Замена половины NC на PT приводит к уменьшению энергии активации на ~15%. Температурный интервал, в котором происходит 5%-ная потеря массы свидетельствует об испарении NG, а введение PT облегчает этот процесс.

Таблица 2. Температура (°C) 5% потери массы композиций при различных скоростях нагрева и энергия активации (E_a) этого процесса

Образец	Скорость нагрева (К/мин.)					E_a , кДж/моль
	2,5	5	10	15	20	
NC+NG	110	120	-	-	135	103,0
NC+CIZ1+NG	-	127	132	143	148	89,7

Для изучения влияния 1,2,3-политриазола на процесс разложения пластифицированной нитроглицерином нитроцеллюлозы в работе использовали экспериментальные значения температуры максимума экзотермического пика

SDTA, полученные методом ТГА. При исследовании процесса потери массы в приборе TGA/SDTA 851^e Mettler Toledo есть возможность фиксировать эндо- или экзотермические процессы, сопровождающие уменьшение массы образца. Прибор снабжен термопарой, благодаря которой фиксируется изменение температуры во время теплового эффекта. В отличие от экспериментов ДСК функция SDTA в приборе ТГА фиксирует только изменение температуры процессов, которые сопровождаются значительным тепловыделением или теплопоглощением. На рисунке 3 приведены экзотермические пики SDTA пластифицированной нитроглицерином NC и смеси на основе NC+PT. В таблице 3 приведены значения температуры экзотермических пиков SDTA при различных скоростях нагрева для исследованных композиций. С увеличением скорости нагрева экзотермический пик смещается в область более высоких температур.

Используя метод Киссинджера [9] были определены энергии активации, предэкспоненциальный множитель, составлены уравнения зависимости константы скорости реакции от температуры исследованных композиций (таблица 4). На рисунке 3 приведена зависимость константы скорости разложения композиций от обратной температуры. Использование 1,2,3-политриазола в двухосновном порохе приводит к снижению энергии активации в 1,39 раза и повышению скорости реакции разложения.

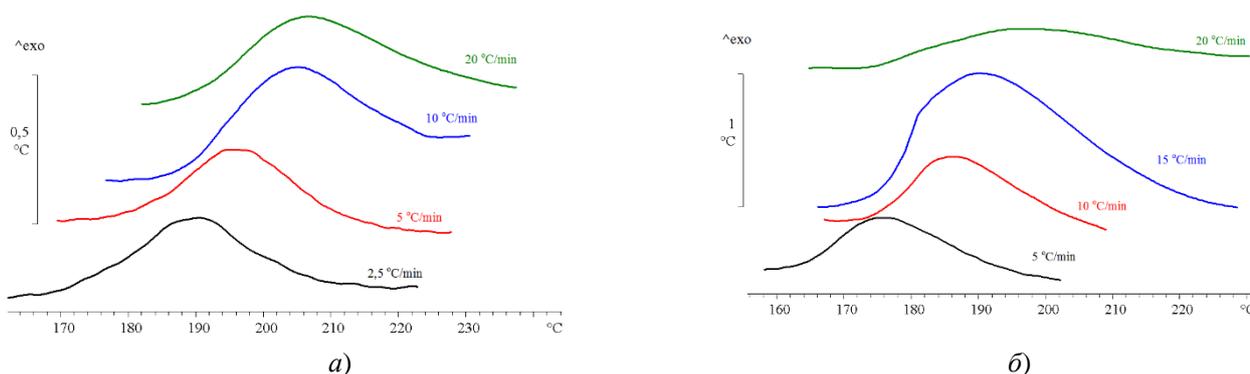


Рис. 3. SDTA термограммы композиций NC+NG (а) и NC+PT+NG (б) при различных скоростях нагрева.

Таблица 3. Температура ($^{\circ}\text{C}$) максимума экзотермического пика SDTA при различных скоростях нагрева.

Образец	Скорость нагрева (К/мин.)				
	2,5	5	10	15	20
NC+NG	193	197	208	-	214
NC+ PT+NG	-	176	186	190	195

Таблица 4. Энергия активации и уравнение зависимости константы скорости реакции от температуры разложения исследованных композиций.

Образец	Уравнение реакции разложения	E_a , кДж/моль
NC+NG	$k = 1,37 \cdot 10^{16} \exp(-19,9/T)$	165,1
NC+ C1Z1+NG	$k = 3,69 \cdot 10^{11} \exp(-14,3/T)$	118,6

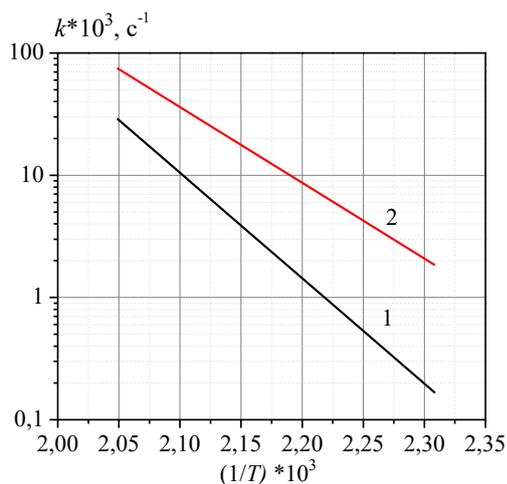


Рис. 3. Зависимость от обратной температуры константы скорости реакции разложения композиций: 1 - NC+NG; 2 - NC+C1Z1+NG.

Заключение

Методом ТГА показано, что замена половины нитроцеллюлозы на 1,2,3-политриазол в композиции, содержащей 50% масс. нитроглицерина, облегчает процесс его испарения при температурах до 150°C . Рассчитанная методом Озавы Флинна Уолла для 5% степени потери массы энергия активации процесса испарения нитроглицерина из композиции с 1,2,3-политриазолом ниже энергии активации испарения нитроглицерина из композиции на основе только нитроцеллюлозы.

Методом ДСК показано, что разложение композиции с 1,2,3-политриазолом начинается при 170°C , что на 10 градусов ниже температуры начала разложения нитроцеллюлозы, пластифицированной нитроглицерином. Тепловой эффект разложения композиции с 1,2,3-политриазолом на 7% выше теплового эффекта разложения смеси NC:NG = 1:1. Наличие в составе 1,2,3-политриазола приводит к снижению энергии активации процесса разложения, рассчитанной методом Киссинджера из данных SDTA. Введение 1,2,3-политриазолов в пластифицированную нитроцеллюлозу приводит к увеличению скорости разложения.

Список литературы

1. Franziska M. Betzler, Thomas M. Klapotke and Stefan Sproll. Energetic Nitrogen-Rich Polymers Based on Cellulose/ Central European Journal of Energetic Materials, **2011**, 8(3), 157-171.
2. Ahmed Fouzi Tarchoun, Djalal Trache, Thomas M. Klapotke, Burkhard Krumm. New insensitive nitrogen-rich energetic polymers based on amino-functionalized cellulose and microcrystalline cellulose: Synthesis and characterization/ Fuel 277 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118258>
3. Maolin Guo, Zhongliang Ma, Liming He, Wei He. Yawei Wang. Effect of varied proportion of GAP-ETPE/NC as binder on thermal decomposition behaviors, stability and mechanical properties of nitramine propellants/ J Therm Anal Calorim V 130 P909-918 (2017) DOI:10.1007/s10973-017-6351-z
4. [Sabri Toudjine](#), [Moulai Karim Boulkadid](#), [Djalal Trache](#) and [Samir Belkhir](#). Understanding the compatibility of Nitrocellulose with Polyester based Polyurethane binder/ [Journal of Energetic Materials](#) – 2021- DOI:10.1080/07370652.2021.1942592
5. [Sabri Toudjine](#), [Karim Moulai Boulkadid](#), [Djalal Trache](#), [Samir Belkhir](#), [Abderrahmane Mezroua](#). Preparation and Characterization of Polyurethane/Nitrocellulose Blends as Binder for Composite Solid Propellants/ Propellants, Explosive and Pyrotechnic. – 2022 – V 47(1) <https://doi.org/10.1002/prep.202000340>
6. V. R. Pai Verneker, K. Kishore , C.B.V. Subhas Mechanism of Thermal Decomposition of Double Base Propellants. / Propellants, Explosive and Pyrotechnic. – 1983 – V 8. P 77-79
7. I.Flamengo, M. Suceska and S.Matecic Musanic. Determination of Nitroglycerine Content in Double Base Propellants by Isothermal Thermogravimetry. / Central European Journal of Energetic Materials. –**2010** – V 7(1) – P. 3-19.
8. ГОСТР 57951- 2017 КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ Определение кинетических параметров разложения материалов с использованием термогравиметрии и метода Озавы-Флинна-Уолла / Москва. Стандартинформ. – 2017- 20с.
9. Kissinger, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. Anal Chem. **1957**, 29, 1702–1706.

УДК 662.311.11

Молчанова Н.О., Гулаков М.Ю., Денисюк А.П., Демидова Л.А.

Влияние порошкообразных катализаторов на скорость горения модельного топлива на основе перхлората аммония

Молчанова Наталья Олеговна – студентка 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Гулаков Михаил Юрьевич – ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Денисюк Анатолий Петрович – д.т.н., профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Демидова Лариса Алексеевна – к.т.н., ведущий специалист кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев 20, к.1, стр.2.

Изучено влияние порошкообразных катализаторов (фталата меди-свинца, оксида никеля) на скорость горения модельного смесового топлива на основе перхлората аммония с размером частиц 7-11 мкм. Показано, что добавки не оказывают влияния на скорость горения. Однако при вводе их совместно с углеродными нанотрубками наблюдается значительный каталитический эффект.

Ключевые слова: катализ горения, смесовые твердые топлива, перхлорат аммония, углеродные нанотрубки

The influence of powder catalysts on burning rate of model composite propellant base on ammonium perchlorate

Molchanova N.O¹., Gulakov M.Yu¹., Denisjuk A.P.¹, Demidova L.A.¹

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

The effect of powdered catalysts (copper-lead phthalate, nickel oxide) on the combustion rate of a model composite propellant based on ammonium perchlorate with a particle size of 7-11 microns has been studied. It has been shown that additives do not affect the burning rate. However, when they are introduced together with carbon nanotubes, a significant catalytic effect is observed.

Key words: combustion catalysis, solid composite propellant, ammonium perchlorate, carbon nanotubes.

Введение

В работах РХТУ показано, что катализ горения баллистических порохов [1], различных ароматических нитросоединений [2,3], смесовых топлив на основе нитрата аммония [4,5] происходит при выполнении двух условий:

1) На поверхности горения должен образовываться сажистый каркас, на котором происходит значительное накопление частиц катализатора;

2) Коэффициент теплопроводность каркаса, содержащего частицы металла или его оксиды, образующиеся при разложении катализатора, должен быть значительно больше (≥ 3) коэффициента теплопроводности газовой зоны. В результате этого основное количество тепла, необходимого для распространения горения, поступает в конденсированную фазу из зоны каркаса, т.е. она является ведущей.

В работе [6] предполагается, что влияние ферроценового катализатора и высокодисперсного оксида железа (III) на катализ горения модельных топлив на основе перхлората аммония происходит по такому же механизму, как для баллистических порохов и индивидуальных ВВ.

В последующих работах РХТУ [7,8] показано, что катализ горения смесовых систем качественно такой же как для баллистических порохов и нитросоединений различного строения. Например, углеродные нанотрубки (УНТ) усиливают действие 1,1-

диэтилферроцена (ДАФ-2), также как для перечисленных энергонасыщенных материалов. Особенностью является, что сами углеродные нанотрубки оказывают существенное влияние на скорость горения за счет своей высокой теплопроводности.

Однако, ряд вопросов исследован мало, в частности, какое влияние УНТ оказывают на эффективность действия порошкообразных катализаторов горения, а также оказывает ли размер частиц окислителя на эффективность действия ДАФ-2 в сочетании с УНТ.

Экспериментальная часть

Влияние катализаторов изучали на таком же модельном смесовом топливе, как и в [7,8], но с использованием более мелкого ПХА с размером частиц 7-11 мкм, в [7,8] использовали ПХА с размером 22-25 мкм. В качестве связующего использовался поливинилбутираль (12,2%), пластифицированный дибутилфталатом (15,8%). Для улучшения реологических и физико-механических характеристик в топливо вводили технологические добавки: фторопласт-4 (1,4%), стеарат кальция (0,3%) и индустриально масло (0,3%). В качестве катализаторов горения использовали оксид никеля (II), фталат меди-свинца (ФМС) и 1,1-диэтилферроцен (ДАФ-2) как в индивидуальном виде, так и в сочетании с УНТ марки «Таунит-М».

Добавки вводили в топливо сверх 100%, т.е. за счет пропорционального уменьшения всех компонентов.

Заряды топлива изготавливались с помощью вальцевания и проходного прессования. Скорость горения определяли в приборе постоянного давления в атмосфере азота на образцах диаметром 6 мм и высотой ~15 мм, забронированные в ПВХ трубки. Эффективность действия катализаторов оценивали параметром $Z = U_{кат}/U_0$, где $U_{кат}$ – скорость горения образца с катализатором, а U_0 – скорость горения образца без добавок, а также оценивали параметр ν в законе горения $U = \nu P^\nu$. Влияние УНТ на эффективность действия катализаторов оценивали параметром $Z^* = U_{кат+УНТ}/U_{кат}$, где $U_{кат+УНТ}$ – скорость горения образца с катализатором и УНТ, а $U_{кат}$ – скорость горения образца только с катализатором.

Закономерности горения образца без добавок представлены на рис.1 и в таблице 1.

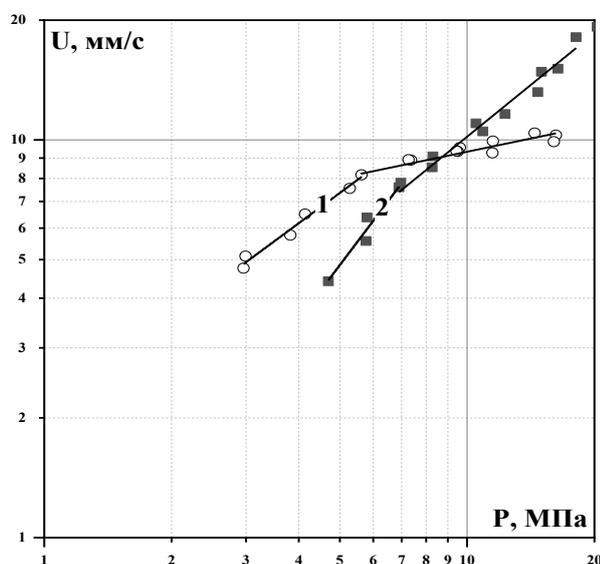


Рис.1. Зависимость скорости горения от давления для образцов с различной дисперсностью ПХА: 1 – 22-25 мкм; 2 – 7-11 мкм

Таблица 1. Параметры горения образцов смешанного топлива с различным размером частиц окислителя

Размер частиц окислителя	ν	Δp , МПа	U_6 , мм/с	U_{15} , мм/с
7-11 мкм	1,6 0,9	5-6,5 7-20	6,4	14,4
22-25 мкм	0,8 0,3	3-5 5-15	7,7	10,1

Как видно из рис.1, базовый образец на мелком ПХА начинает гореть с достаточно высокого

давления (5 МПа), при этом увеличение диаметра заряда в 3 раза (до 18 мм) не приводит к снижению P_{min} . Образец такого же состава, но на более крупном ПХА начинает гореть с 3 МПа.

На зависимости $U(P)$ образца на мелком ПХА имеется два участка с высоким значением ν (таблица1): на первом участке $\nu=1,6$, а на втором участке значение $\nu=0,9$. Для образца на более крупном ПХА на зависимости $U(P)$ также два участка, но значения ν ниже: на первом участке $\nu = 0,9$, а на втором $\nu=0,3$.

Рассмотрим влияние 2% порошкообразных катализаторов на скорость горения образца на более мелком ПХА. Результаты представлены на рис. 2 и в таблице 2.

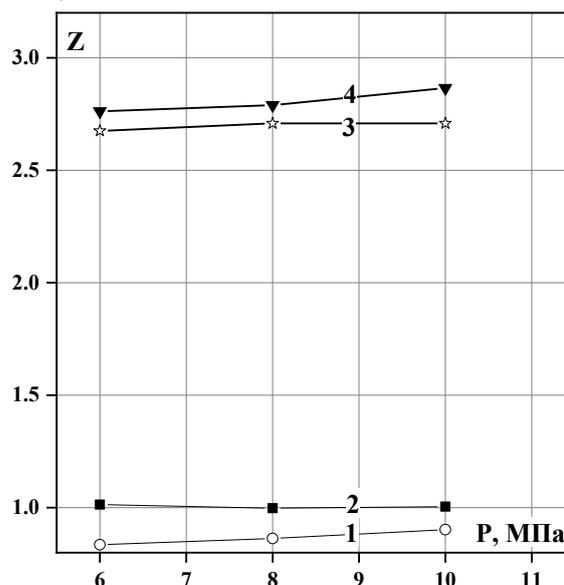


Рис.2 Влияние 3% УНТ на эффективность действия 2% порошкообразных катализаторов горения: 1 – 2%ФМС; 2 – 2% Ni₂O₃; 3 – 2%Ni₂O₃+3%УНТ; 4 – 2%ФМС+3%УНТ

Из таблицы 1 видно, что 2% порошкообразных добавок не оказывают влияния на скорость горения модельного топлива, причем ФМС даже несколько её снижает ($Z_6 = 0,8$) (рис.2). Но также, как и для баллиститных порохов, при введении этих веществ совместно с УНТ наблюдается значительный, почти равный, каталитический эффект: так Z при давлении 6 МПа для ФМС и Ni₂O₃ равны 2,8 и 2,7 соответственно. Примечательно, что эти значения Z в исследованном интервале давления не изменяются, поэтому значения ν почти не изменяются.

Таблица 2. Влияние 2% порошкообразных добавок на скорость горения модельного образца

Добавка	ν	Δp , МПа	U_6 , мм/с	Z_6	Z^*_6	U_{10} , мм/с	Z_{10}	Z^*_{10}
Без добавок	1,6 0,9	5-6,5 7-20	6,4	-	-	10,2	-	-
2% ФМС	1,1	6-15	5,4	0,8	-	9,2	0,9	-
2% ФМС+3% УНТ	1,6 1,0	2-4 4-10	17,8	2,8	3,3	29,2	2,9	3,1
2% Ni ₂ O ₃	0,8	4,5-10	6,9	1,1	-	10,2	1,0	-
2% Ni ₂ O ₃ +3% УНТ	1,5 0,9	3,2-6,2 6,2-10	17,2	2,7	2,5	27,6	2,7	2,7

Рассмотрим влияние дисперсности окислителя на эффективность действия 2% ДАФ-2 как в индивидуальном виде, так и в сочетании с 3% УНТ. Результаты представлены на рис.3-4 и в таблице 3.

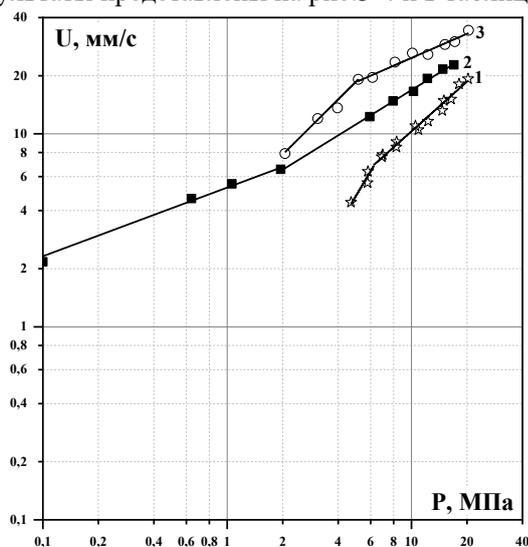


Рис.3 Зависимость скорости горения от давления для образца топлива на мелком окислителе:
1 – без добавок; 2 – 2% ДАФ-2; 3 – 2% ДАФ-2+3%УНТ

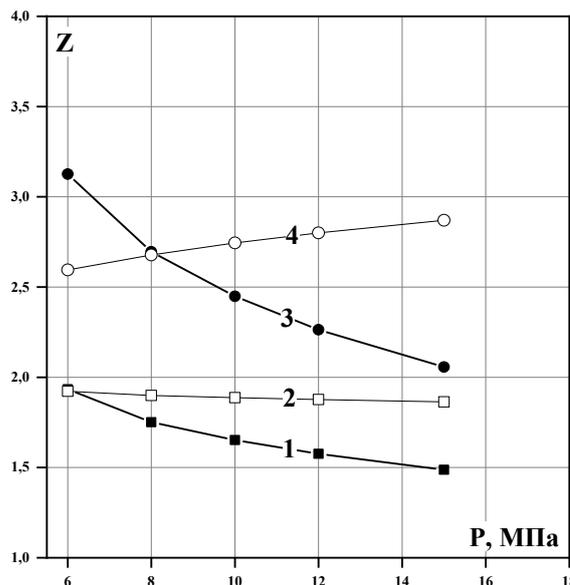


Рис.4 Влияние 3% УНТ на эффективность действия 2% ДАФ-2 для образцов на мелком (черные) и крупном (белые) ПХА:
1 – 2% ДАФ-2; 2 – 2% ДАФ-2; 3 – 2% ДАФ-2+3%УНТ; 4 – 2% ДАФ-2+3%УНТ

Таблица 3. Параметры горения образцов с ДАФ-2 и УНТ и различной дисперсности окислителя

№	Добавка	ν	Δp , МПа	U_6 , мм/с	Z_6	Z^*_6	U_{10} , мм/с	Z_{10}	Z^*_{10}
1	7-11 мкм	1,6 0,9	5-6,5 7-20	6,4	-	-	10,2	-	-
	2% ДАФ-2	0,4 0,6	0,1-2 2-15	12,5	2,0	-	16,8	1,6	-
	2% ДАФ-2 +3% УНТ	0,9 0,4	2-5 5-20	20,1	3,1	1,6	25,0	2,5	1,5
2	22-25 мкм	0,8 0,3	3-5 5-15	7,7	-	-	9,0	-	-
	2% ДАФ-2	0,5 0,3	0,1-2 2-15	14,9	1,9	-	16,7	1,9	-
	2% ДАФ-2 +3% УНТ	0,6 0,4	0,6-1 1-15	20,1	2,6	1,3	25,5	2,8	1,5

Как видно из полученных результатов, 2% ДАФ-2 значительно изменяют закономерности горения образца на мелком ПХА: минимальное давление, с которого начинается горение снижается в 50 раз, существенно увеличивается скорость горения (в 2 и 1,6 раз при 6 и 10 МПа, соответственно) и понижается значение ν на обоих участках $U(P)$. Такое же влияние катализатор оказывает и на образец с крупным ПХА. Также как и для баллиститных порохов, УНТ усиливают действие катализатора $\sim 1,5$ раза и несколько снижают значение ν (от 0,6 до 0,4) на втором участке.

Заключение

На основании проведенных исследований показано, что порошкообразные добавки (ФМС и оксид никеля) в индивидуальном виде не оказывают влияния на скорость горения образца на мелком ПХА. Однако, при введении в топливо этих катализаторов

совместно с УНТ наблюдается значительный каталитический эффект: так при 6 МПа скорость горения увеличивается в $\sim 2,8$ раз. Особенность заключается в том, что параметр Z с ростом давления не снижается, в отличие от ДАФ-2.

Список литературы

1. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Галкин В.И. Ведущая зона горения баллиститных порохов с катализаторами // Физика горения и взрыва. – 1995. – Т.31, №2. – С.32-40.
2. Denisyuk A.P., Zar Ni Aung, Shepelev Y.G. Energetic Materials Combustion Catalysis: Necessary Conditions for Implementation// Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2021. –Vol.46, –№1, –p. 90–98.
3. Denisyuk A.P, Zar Ni Aung., Sizov V.A., Demidova L.A., and Merkushkin A.O. Burning rate catalysts action on the trinitroresorcinol combustion wave

parameters. International Journal of Chemical Kinetics, 2023. – Vol.55, №8. – p.467–478.

4. Е Зо Тве, Денисюк А. П. Закономерности горения баллистических порохов различного состава с нитратом аммония // Физика горения и взрыва, 2013. — Т. 49, № 3. — С. 39–49.

5. Денисюк А.П., Гулаков М.Ю, Сизов В.А., Степанова Е.Р. и др. Влияние катализаторов на скорость горения топлив на активном связующем с нитратом аммония // Горение и взрыв. – 2020. – Т. 13, №3. – С.116-121.

6. Синдицкий В.П., Черный А.Н., Марченков Д.А. Механизм катализа горения производных ферроцена 2. Горение топлив на основе перхлората аммония с производными ферроцена // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50, №2. – С. 40-50.

7. Гулаков М.Ю., Денисюк А.П., Апарина Г.В., Аверьянов А.А. Влияние углеродных нанотрубок на катализ горения топлива на основе перхлората аммония // Вестник Самарского государственного технологического университета. Серия: «Взрывчатые вещества, пороха и твердые ракетные топлива. Синтез, свойства, технологии». – 2022. – Вып. 15, Часть II. – С. 144-152.

8. Гулаков М.Ю., Ткачев К.А., Тарасова С.Э. Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на параметры волны горения модельного состава на основе перхлората аммония // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т.37, №10. – С. 29-31.

УДК 662.352:662.311.11

Сизов В.А., Сидорова П.Г., Авис А. К., Хина А.Г.

Изучение эффективности действия соли никеля на скорость горения модельного двухосновного топлива

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

Сидорова Полина Геннадьевна – аспирант 2 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Авис Анжела Кирилловна – студентка 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений anzhela.avis@yandex.ru;

Хина Александр Григорьевич – младший научный сотрудник химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.² ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»*В статье рассмотрено влияние диметилглиоксимата никеля в сочетании с углеродными материалами (техническая сажа и углеродные нанотрубки (УНТ)) в различном соотношении на скорость горения высококалорийного двухосновного топлива в диапазоне давления 0,5 – 6 МПа. В индивидуальном виде данный катализатор не оказывает влияния на параметры горения. При добавлении нанотрубок эффективность действия значительно возрастает. Варьирование в большую сторону соотношения катализатор:УНТ способствует росту скорости горения топлива по всем изученном интервале давления.**Ключевые слова: катализ горения, сажа, углеродные нанотрубки, диметилглиоксимат никеля, двухосновные твердые ракетные топлива.***Efficiency of the nickel salt on the combustion rate of a model double-based propellant**Sizov V.A.¹, Sidorova P.G.¹, Avis A. K.¹, Khina A.G.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Moscow State University, Moscow, Russian Federation*The article discusses the effect of nickel dimethylglyoximate in combination with carbon materials (soot and carbon nanotubes (CNT)) in different ratios on the burning rate of high-calorie double-base propellant in the pressure range 0.5 - 6 MPa.. Individually, this catalyst has no effect on combustion parameters. By the addition of nanotubes, the effectiveness of the action increases significantly. Increasing the catalyst: CNT ratio contributes to a burning rate increase on the entire studied pressure range.**Keywords: combustion catalysis, soot, carbon nanotubes, Nickel bis(dimethylglyoximate), double-based propellant.***Введение**

Независимо от способа применения, одной из основных характеристик порохов и твердых ракетных топлив (ТРТ) является скорость горения. Она выражается законом $U = Bp^v$, где U – линейная скорость горения; p – давление; B , v – эмпирические коэффициенты. Снижение v приводит к увеличению стабильности работы ракетного двигателя, кроме того, позволяет уменьшить пассивный вес ракеты, а значит обеспечить большую дальность её полёта или большую грузоподъемность [1]. Зависимость скорости горения ТРТ от давления и начальной температуры можно регулировать при помощи соединений переходных металлов, например, свинца [2, 3] или никеля [4, 5]. Соединения никеля оказывают значительное влияние на горение низкокалорийных композиций, при этом их действие усиливается при добавлении углерода, например, сажи, которая играет двойственную роль в процессе горения. Во-первых, она способствует образованию сажистого каркаса на поверхности горения. Во-вторых, сажа экзотермически реагирует с оксидом азота, образующимся в результате окисления NO_2 , в газовой зоне, что приводит к выделению дополнительного

тепла и ускорению процесса горения. Электронно-микроскопические исследования показали, что на сажистом каркасе на поверхности накапливается мелкодисперсный металлический никель, т.е. оксид никеля, получающийся при разложении никелевого модификатора горения, выступает в качестве катализатора газовых реакций, восстанавливаясь до никеля.

Одним из штатных катализаторов горения двухосновных ТРТ различной калорийности является салицилат никеля, его эффективность возрастает при добавлении как сажи, так и углеродных нанотрубок (УНТ), что объясняется тем, что они обладают большей реакционной способностью УНТ при взаимодействии с NO , а также намного большей теплопроводностью, чем сажа (более чем в 7000 раз) [6].

Представляет интерес изучить действие других органических соединений никеля. В данной работе объектом исследования является диметилглиоксимат никеля (ДМГН), используемый в очистке сточных вод на предприятиях, осуществляющих никелирование. Процесс заключается в добавлении щелочного раствора диметилглиоксима к никельсодержащим стокам [7]. В [8] проведено исследование поведения

ДМГН при термическом разложении, анализ газообразных продуктов и кинетический анализ и предлагается использование в качестве нового типа энергетических катализаторов горения, которые не только повышают скорость горения, но и обеспечивают низкие потери энергии. Однако, никаких данных по влиянию на параметры горения не приводится, поэтому это стало целью данной работы.

Экспериментальная часть

Диметилглиоксимат никеля (ДМГН) синтезирован по следующей схеме: компоненты берутся в эквимолярном соотношении (кроме соли никеля). Навеску сернистого никеля взвешивают с учетом 5% избытка для полного высаживания никеля, и растворяют в дистиллированной воде. Параллельно диметилглиоксим растворяют в спирте (этиловый или изопропиловый) при перемешивании с подогревом при температуре 60 °С. После полного растворения растворы сливают, образуется взвесь ярко-малинового окраса. Осадок фильтруют и затем промывают дистиллированной водой. Промытый ДМГН переносят в сушильный шкаф и сушат при температуре 100 °С.

В качестве углеродных материалов использовались сажа марки УМ-76, углеродные нанотрубки «Таунит-МД» (УНТ) производства ООО «Нанотехцентр».

Для проведения эксперимента использовали образцы топлива в форме цилиндров диаметром 7 мм и высотой ~15 мм, бронированные по боковой поверхности. Образцы сжигали в приборе постоянного давления (ППД) в атмосфере азота. В процессе горения производилась регистрация изменения давления от времени. Время горения образцов при различных давлениях определялось путём обработки полученных кривых. Далее рассчитывалась скорости горения. Точность определения скорости горения $\pm 2\%$. Эффективность действия добавок оценивали величиной $Z = U_{\text{доб}}/U_0$, где $U_{\text{доб}}$ и U_0 – скорость горения топлива с добавками и без них, соответственно.

Для исследований было выбрано модельное высококалорийное топливо ($Q_{\text{ж}} = 5220$ кДж/кг) с соотношением пластификатора к полимеру равному 1. Исследование влияния диметилглиоксимата никеля на скорость горения проводилось как в индивидуальном виде, так и в сочетании с углеродными материалами в различном

соотношении, результаты приведены на рисунках 1 и 2 и в таблице 1.

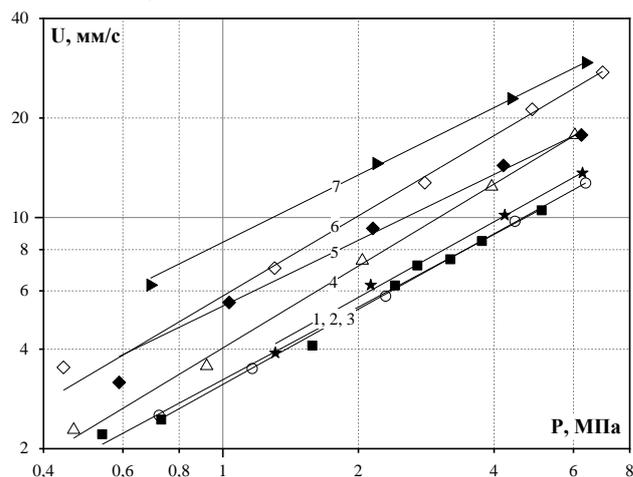


Рис. 1. Влияние диметилглиоксимата никеля в сочетании с углеродными материалами на скорость горения топлива: 1 – без добавок; 2 – 3% ДМГН; 3 – 3% ДМГН + 1,5% сажа; 4 – 3% ДМГН + 0,75 % УНТ; 5 – 3% ДМГН + 0,75% УНТ + 0,75% сажа; 6 – 3% ДМГН + 1,5% УНТ; 7 – 6% ДМГН + 1,5% УНТ.

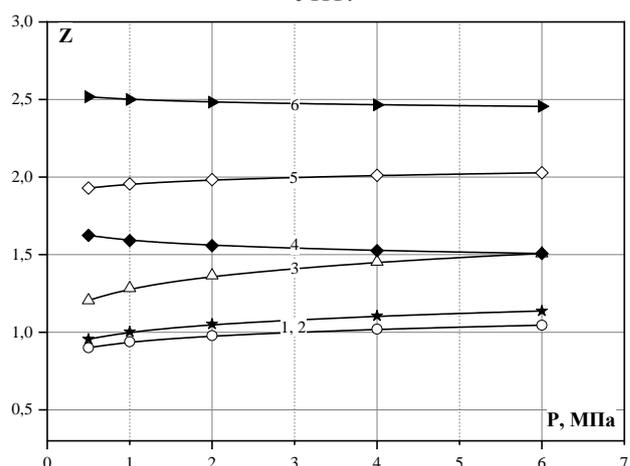


Рис. 2. Влияние углеродных материалов на эффективность действия диметилглиоксимата никеля: 1 – 3% ДМГН; 2 – 3% ДМГН + 1,5% сажа; 3 – 3% ДМГН + 0,75 % УНТ; 4 – 3% ДМГН + 0,75% УНТ + 0,75% сажа; 5 – 3% ДМГН + 1,5% УНТ; 6 – 6% ДМГН + 1,5% УНТ.

Таблица 2. Параметры горения топлива с ДМГН в сочетании с углеродными материалами

Состав	ν	U_2 , мм/с	Z_2	U_6 , мм/с	Z_6
Без добавок	0,68	5,5	-	11,6	-
3% ДМГН	0,74	5,4	1,0	12,1	1,0
3% ДМГН + 1,5% сажа	0,75	5,8	1,1	13,1	1,1
3% ДМГН + 0,75 % УНТ	0,77	7,5	1,4	17,4	1,5
3% ДМГН + 0,75% УНТ + 0,75% сажа	0,65	8,5	1,6	17,4	1,5
3% ДМГН + 1,5% УНТ	0,70	10,9	2,0	23,4	2,0
6% ДМГН + 1,5% УНТ	0,67	13,6	2,5	28,4	2,5

В индивидуальном виде диметилглиоксимат никеля не оказывает влияния на параметры горения топлива. При добавлении технической сажи дополнительного эффекта также не наблюдалось. Сочетание ДМГН с 0,75% УНТ увеличивает скорость горения в 1,4-1,5 раз. При увеличении УНТ в 2 раза эффективность действия катализатора возрастает, скорость горения во всем изученном диапазоне давления в два раза выше, чем для базового топлива. Совместное использование УНТ и сажи в составе комбинированного катализатора позволяет незначительно снизить показатель ν до 0,65, при этом скорость горения сопоставима с действием катализатора и 0,75% УНТ, лишь незначительно выше при низких давлениях. При увеличении количества катализатора в 2 раза и сохранении количества УНТ, эффективность действия возросла до 2,5 во всем изученном интервале давления, так как показатель степени ν в законе горения не изменился.

Заключение

Эффективность действия диметилглиоксимата никеля в сочетании с углеродными нанотрубками на скорость горения высококалорийного двухосновного топлива достаточно высока и сопоставима со штатным катализатором (салицилатом никеля), поэтому данное соединение может рассматриваться как альтернатива штатному катализатору.

Список литературы

1. Серебряков М. Е. Физический закон горения во внутренней баллистике / М. Е. Серебряков. – Москва, Гос. изд. оборонной пром-сти, 1940. – 215с.

2. Яковлев С. И. Механизм действия свинцовых катализаторов на горение порохов / С. И. Яковлев // Физика горения и взрыва – 1991. – Т.1. – С. 32-36.

3. Андросов А. С. О роли отдельных компонентов при катализе горения баллистических порохов / А.С. Андросов, А. П. Денисюк, Н. П. Токарев, К. Г. Фоминов // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т. 1, – С. 18-26.

4. Влияние различных катализаторов на горение порохов различной калорийности / Н. Н. Сиявский, Ньен Чан Аунг, Л. А. Демидова, А. П. Денисюк // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 4. – № 84. – С. 56-61.

5. Сизов, В. А. Механизм влияния катализаторов при горении низкокалорийного пороха / В. А. Сизов, Л. А. Демидова, А. П. Денисюк // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 8. – С. 16-20.

6. Киричко В.А. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха / В.А. Киричко, В.А. Сизов, А.П. Денисюк // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. XXX, № 8. – С. 29-31.

7. Патент № 2010012 С1 Российская Федерация, МПК C02F 1/62, C02F 1/26, C02F 101/20. Способ очистки сточных вод от никеля : № 5005020/26 : заявл. 10.09.1991 : опубл. 30.03.1994 / А. Л. Бушковский, Л. Н. Кармадонов, В. В. Бордунов ; заявитель Научно-внедренческое предприятие "Эчтех". – EDN MWPAXX.

8. Study on thermal decomposition behavior, gaseous products, and kinetic analysis of bis-(Dimethylglyoximate) nickel(II) complex using TG-DSC-FTIR-MS technique / E. Yao, S. Xu, F. Zhao [и др.] // Catalysts. – 2020. – Т. 10. – № 3.

УДК 615.011

Батогова Д.М., Миловидов П.Д., Васин А.Я.

Пожаровзрывоопасность нового лекарственного препарата авиандр

Батогова Дарья Максимовна – студент магистратуры группы МИ-24 кафедры Техносферная безопасность; dasha-batogova@yandex.ru.

Васин Алексей Яковлевич – д.т.н, профессор кафедры Техносферная безопасность;

Миловидов Павел Дмитриевич – аспирант кафедры Техносферная безопасность;

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

Расчетными и экспериментальными методами определены основные показатели пожаровзрывоопасности лекарственного препарата авиандр. С помощью программного комплекса CSChemBioUltra 14 рассчитано значение энтальпии образования в газообразной фазе. Учитывая энтальпии фазовых переходов, была определена теплота сгорания авиандра. Экспериментально определено, что авиандр является горючим веществом, а его аэрозоль взрывоопасна.

Ключевые слова: авиандр, энтальпия образования, теплота сгорания, температура плавления, температура самовоспламенения, НКПР.

Fire and explosion hazard of the new drug aviander

Batogova D.M., Vasin A.Ya., Milovidov P.D.

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

The main indicators of the fire and explosion hazard of the medicinal product aviander were determined using computational and experimental methods. The enthalpy of formation in the gaseous phase was calculated, using the CSChemBioUltra 14 software package. Considering the enthalpies of phase transitions, the heat of combustion of aviander was determined. It has been determined experimentally that aviander is a flammable substance and its air suspension is explosive.

Key words: aviander, enthalpy of formation, heat of combustion, melting point, auto-ignition temperature, LEL.

Введение

Лекарственный препарат авиандр (2,8-диметил-5-(2-фенилэтил)-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пиридо[4,3-b]индол (в форме гидрохлорида)) относится к фармакотерапевтическим группам психолептики и анксиолитических средств. Он обладает противотревожной и антидепрессивной активностью за счёт способности ингибировать передачу нервного импульса в адренергических, серотониновых, гистаминовых и дофаминовых рецепторах головного мозга [1]. Образец для исследования был предоставлен ГК «ХимРар». С помощью расчетных и экспериментальных методов были определены показатели пожаровзрывоопасности авиандра. Аналогичные расчеты для других лекарственных препаратов выполнены в работах [2-5].

Эмпирическая формула: $C_{21}H_{25}ClN_2$. Это твердое порошкообразное вещество белого цвета, хорошо растворяется в воде. Молярная масса: 339,5 г/моль. Структурная формула авиандра приведена на рис. 1.

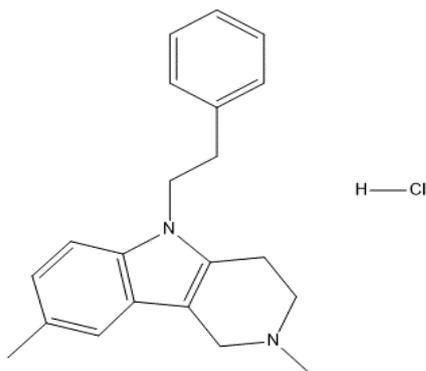


Рис.1. Структурная формула авиандра.

Экспериментальная часть

Для подтверждения химического строения вещества использовался метод ИК-спектроскопии, проведенный на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 FT-IR. Исследование было проведено в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Соотношения спектров выполнялись при помощи [6].

Для авиандра были обнаружены волновые числа, характерные для таких связей, как: ароматические кольца (ν , 1466 cm^{-1}), пирролы (ν , 1598 cm^{-1}), $-\text{CH}_2-$ (ν , 2858 cm^{-1}). Таким образом, химическое строение было подтверждено присутствием на ИК-спектре полос поглощения, характерных для соединения.

Термоанализ образца выполнялся на дериватографе типа "С" Паулик-Паулик-Эрдей. Характерные TG-DTA кривые авиандра (скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, воздух) представлены на рис. 2.

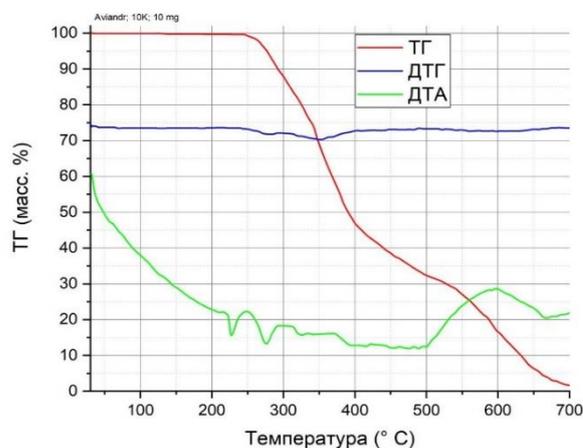


Рис.2. Дериватограмма авиандра при скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}$ в минуту (воздух).

На кривой ДТА первый эндотермический эффект обусловлен плавлением образца. Второй эндоэффект реализуется в интервале температур 246-285 °С и вызван началом испарения и отщепления группы HCl от молекулы вещества. При этом потеря массы на кривой TG составляет 10-12 % масс., что соответствует процентному содержанию группы HCl в структуре вещества (10,7 %). Дальнейшая потеря массы обусловлена, видимо, распадом оставшейся органической части молекулы. Экзотермический эффект, который начинается при температуре 510 °С обусловлен самовоспламенением образца. Аналогичное поведение наблюдается и с другими лекарственными препаратами, в структуре которых присутствует группа HCl.

Температура плавления авиандра экспериментально была определена капиллярным методом [7]. При температуре 224 °С наблюдаются следы плавления образца. В дальнейшем температура плавления авиандра использовалась для расчета энтальпии плавления.

Важным показателем пожарной опасности веществ и материалов является теплота сгорания. Для ее расчета необходимо знать значение энтальпии образования вещества в твердой фазе. Для этого была рассчитана энтальпия образования в газообразной фазе, и потом, учитывая величины фазовых переходов, посчитана энтальпия образования в твердой фазе.

Для авиандра расчетными методами были определены:

1. Энтальпия образования в газообразной фазе. В качестве основного метода использовался расчет при помощи программы MORAS, которая позволяет выполнить квантовые полуэмпирические расчеты. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Для расчета среднего величины были использованы близкие значения энтальпий образования в газообразной фазе.

Второй способ расчета энтальпии образования авиандра в газообразной фазе (метод аддитивных связей ($\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = 210,60$ кДж/моль) не показал сходимости и в дальнейшем не был учтен.

2. Учитывая значения фазовых переходов (плавления и испарения) была рассчитана энтальпия образования авиандра в твердой фазе $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = -50,63$ кДж/моль.

3. Теплота сгорания:

А) по закону Гесса для продуктов сгорания CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}$, HCl и N_2 $\Delta H_{\text{сг}}^{\circ} = -34,59$ МДж/кг;

Б) по формуле Коновалова-Хандрика $\Delta H_{\text{сг}}^{\circ} = -35,70$ МДж/кг.

Таблица 1. Расчет величины энтальпий образования авиандра в газообразной фазе посредством программного комплекса CSChemBioUltra 14.

Наименование гамильтониана	Энтальпия образования в MORAS2016, кДж/моль	Среднее значение, кДж/моль
AM1	195	56,33
MNDO	185	
MNDO-d	203	
PM3	71	
PM5	68	
PM7	68	
PM6	17	
PM6-D3H4	57	
PM6-DH+	-22	
PM6-DH2	-22	
PM6-DH2X	-22	
PM6-D3	-60	
PM6-D3H4X	57	

Близкие по значению теплоты сгорания подтверждают правильность расчётов.

Экспериментально для авиандра было определено значение нижнего концентрационного предела распространения пламени [7]. НКПР пылевоздушной смеси составил 48 г/м³. Аэрозоль авиандра относится к взрывоопасным, так как НКПР пыли имеет величину меньше 65 г/м³.

Были проведены испытания авиандра по определению температуры воспламенения на установке ОТП согласно методике [7]. Температура воспламенения авиандра составила 345 °С.

Согласно [8] расчетным методом были определены значения максимального давления взрыва (P_{max}), максимальной скорости нарастания давления взрыва ($(\frac{dP}{dt})_{\text{max}} = 53,21$ МПа/с) и минимального взрывоопасного содержания кислорода (МВСК=11,30%) авиандра.

Показатели пожаровзрывоопасности авиандра приведены в табл. 2.

Сравнивая величины $t_{\text{нпр}}$ и $t_{\text{восп}}$ можно говорить о том, что горение образца обусловлено продуктами его термического разложения.

Таблица 2. Показатели пожаровзрывоопасности авиандра.

Вещество	Аэрогель					Аэрозоль		
	Группа горючести	$t_{\text{нпр}}$, °С	$t_{\text{восп}}$, °С	$t_{\text{сам}}$, °С*	НКПР, г/м ³	P_{max} , кПа	$(\frac{dP}{dt})_{\text{max}}$, МПа/с	МВСК, %
Авиандр	горючее	280	345	510	48	709,5	53,2	11,3

* - прогнозируемая величина на основании полученных данных ДТА.

Заключение

Экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что препарат авиандр является горючим веществом, а его аэрозоль взрывоопасна. Температура начала интенсивного разложения составляет 246 °С, а температура воспламенения 345 °С. Установлено, что первичной стадией термического разложения авиандра является отщепление от молекулы группы HCl, а горючесть образца обусловлено горением продуктов его термического разложения.

Расчетными методами были найдены энтальпия образования, теплота сгорания, максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва и минимальное взрывоопасное содержание кислорода авиандра. Косвенно определено, что авиандр относится к горючим (вещество, имеющее $t_{\text{восп.}}$, относится к группе горючих).

Авторы благодарят Центр коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за быстрый и качественный анализ представленного образца.

Список литературы

1. ООО «Исследовательский институт химического разнообразия» [Электронный ресурс]. – Режим доступа <https://chemrar.ru/>. – Дата доступа 20.04.2024.

2. Васин А.Я., Аносова Е.Б., Маринина Л.К., Гаджиев Г.Г. Пожаровзрывоопасность новых фармацевтических препаратов и полупродуктов их синтеза // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 5. – С. 47-55.

3. Васин А.Я., До Т. Х., Акинин Н.И., Гаджиев Г.Г., Шушпанов А.Н. О механизме термического разложения D-циклосерина и теризидона // Безопасность труда в промышленности. — 2022. — № 1. — С. 20–26. DOI: 10.24000/0409-2961-2022-1-20-26.

4. До Т.Х., Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Протасова А.К. Пожаровзрывоопасность лекарственного препарата D-циклосерина // Успехи в химии и химической технологии. — 2019. — Т. 33, № 9 (219). — С. 72–74.

5. Некрасова Д. М., Васин А. Я., Шушпанов А. Н. Оценка пожаровзрывоопасных свойств лекарственного препарата тиосенса // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 10 (245). – С. 44–46.

6. Тарасевич Б.Н., ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. // МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, М., 2015, 55 с.

7. ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989 г.

8. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: Руководство. — М.: ВНИИПО, 2002. — 77 с.

УДК 615.011

Миловидов П.Д., Тимофеева В.А., Васин А.Я.

Термическое разложение и пожаровзрывоопасные свойства препарата H027-4289

Миловидов Павел Дмитриевич — аспирант 2-го года обучения кафедры техносферной безопасности; pasha.milovidov@gmail.com

Тимофеева Валерия Александровна — магистр 2-го года обучения кафедры техносферной безопасности; Васин Алексей Яковлевич — доктор технических наук, профессор кафедры техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены термические свойства и пожаровзрывоопасные характеристики фармацевтической композиции H027-4289 с использованием расчётных, квантово-эмпирических и экспериментальных методов. Согласно исследованию, выдвинуто предположение о механизме термического разложения препарата с разрывом связи [C-N] и отделением сложноэфирного фрагмента; субстанция H027-4289 является горючим веществом в осевшей форме, во взвешенном состоянии пыль является пожаровзрывобезопасной.

Ключевые слова: термический анализ, параметры пожаровзрывоопасности, энтальпия сгорания.

Thermal decomposition and fire-explosive properties of the medicine H027-4289

Milovidov P.D., Timofeeva V.A., Vasin A.Y.

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

The article describes the thermal characteristics and fire and explosion hazard properties of the innovative pharmaceutical substance H027-4289 using computational, quantum-empirical and experimental methods. According to the results of the study, it was suggested that the mechanism of thermal decomposition of the drug with the rupture of the C-N bond and separation of the ester fragment; substance H027-4289 is a combustible substance in a settled form, in suspended state the dust is fire-explosion-proof.

Key words: thermal analysis, fire and explosion hazard parameters, enthalpy of combustion.

Введение

По данным исследований, гепатиты входят в пятерку самых опасных болезней, и находятся на третьем месте по количеству летальных исходов от инфекционных и паразитарных заболеваний. [1] Перспективная по отношению к гепатитам фармацевтическая субстанция H027-4289 относится к классу ингибиторов РНК-полимеразы NS5B вируса гепатита С, и в настоящее время проходит клинические исследования с целью подтверждения переносимости, безопасности и эффективности для вывода препарата на фармацевтический рынок. [2] В 2016 году в России была подписана стратегия ВОЗ по элиминации вирусных гепатитов к 2030 году, в рамках которой была разработана искомая молекула, вследствие чего, высоковероятным является крупномасштабный синтез данной активной фармацевтической субстанции, и актуально исследование его термической устойчивости и пожаровзрывоопасных свойств H027-4289 для написания технологического регламента и обеспечения пожаровзрывобезопасности на производстве.

Исследуемая композиция (Рисунок 1) была разработана на базе группы компаний «ХимРар» и синтезирована ООО «АФС-технологии». Препарат представляет из себя мелкодисперсную пыль белого цвета, без запаха. Название по ИЮПАК: (S)-Циклобутил-2-(S)-(((2R,3R,4R,5R)-5-(2,4-дноксо-3,4-дигидропиримидин-1(2H)-ил)-3-гидрокси-4-метил-4-тетрагидрофуран-2-ил)метокси)(фенокси)пропаноат. Эмпирическая формула субстанции — $C_{23}H_{29}FN_3O_9P$, молярная масса 541,46

г/моль, Распределение массовых долей элементов в составе препарата (масс. %): С – 51 %; О – 27 %; N – 8 %; Р – 6 %; H – 5 %; F – 3 %, причем, общая массовая доля инертных элементов в образце составляет 35 %, и массовая доля ингибитора горения фтора — 3 %. Исходя из чего можно сделать предположение, что аэрозоль субстанции может быть пожаровзрывобезопасной, так как количество инерта в молекуле стремится к нижнему пределу области неустойчивого флегматизирующего влияния инертных элементов, как было показано в аналогичных исследованиях со схожим массовым содержанием инерта [3, 4].

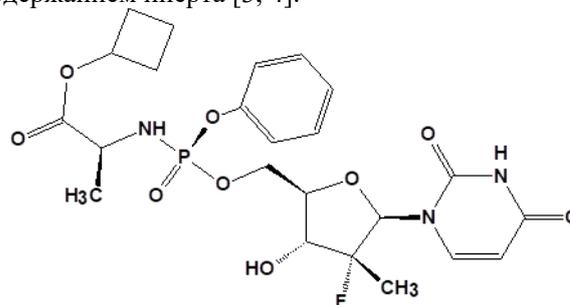


Рис. 1. Структурная формула H027-4289

Экспериментальная часть

Исследование термического поведения образца было проведено методом ТГ-ДТА, с помощью Венгерского дериватографа с микропроцессором. Образец подвергался нагреву со скоростями 5; 10; 15; 20 °С / мин в атмосфере воздуха, в диапазоне температур от 20 до 700 °С, исследуемая навеска во

всех экспериментах — 10 мг. Результаты анализа при скорости нагрева 10 °С / мин представлены на Рисунке 2. На кривой ТГ четко видна первая ступень потери массы около 12 %, которая началась практически с самого начала эксперимента, что может быть связано с испарением воды. На кривой ДТА дифференцирован эндозффект при 146 °С, вызванный плавлением исследуемого образца, что в последствии было доказано экспериментально капиллярным методом. При дальнейшем нагреве на кривой ДТА четко выделен экзотермический пик в области температур от 218 °С до 275 °С, при этом, на кривой ТГ происходит резкое уменьшение массы порядка 30%, связанное, видимо, с интенсивным термическим разложением вещества. На основании анализа дериватограммы можно предположить, что выделяющиеся продукты термического разложения могут воспламениться от внешнего источника зажигания.

Исходя из данных анализа полученных дериватограмм был проведен расчет энергии активации для установления связи между скоростью нагрева и температурой максимума экзозффекта по

Таблица 1. Кинетические параметры Н027-4289 для расчета энергии активации.

φ, °С/мин	По методу Киссинджера				По методу Озавы-Флина-Волла				
	φ, К/с	Tmax, К	1/Tmax, К-1	ln(φ/Tmax ²)	Ea (кДж/моль)	log (φ)	Δm, %	(Ea*b)/R	Ea (кДж/моль)
5	0,0833	524	0,00191	-16,257	207,1	0,69897	2,5	9068,3	206,8
10	0,1667	533	0,00188	-15,613		1,00000	5,0	13590,0	
15	0,2500	536	0,00187	-14,981		1,17609	7,5	11435,0	
20	0,3333	539	0,00186	-14,600		-	-	-	

На основании данных, приведенных в таблице 1, полученных с помощью ТГ-ДТА-кривых, были получены значения энергии активации (207,1 кДж/моль и 206,8 кДж/моль). После проведения анализа литературных данных [5], было установлено, что вещество является термически стабильным.

Структура вещества была подтверждена методом ИК-спектроскопии, исследование было проведено в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева с использованием ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 380 FT-IR. Экспериментально выявленные волновые числа функциональных частей молекулы соответствуют справочным данным, результаты анализа приведены в таблице 2. [6] Чтобы детально исследовать процесс термического разложения, применялся также метод инфракрасной спектроскопии, с помощью которого изучались продукты термообработки Н027-4289.

Таблица 2. Идентификация результатов ИК-спектроскопии субстанции Н027-4289

Номер	Структурные фрагменты	Волновые числа, справочник (см ⁻¹)	Волновые числа, экспериментальные (см ⁻¹)
1	R-O-H	1450-1250, δОН (шир.)	1391
2	Вторичный амин	3500-3300, ν, сл.	3324
3	Сложный эфир	1300-1250, ν, с., шир.	1279
4	C=O	1680-1660, ν, с 1715-1695, ν, с	1675, 1718
5	C-F	1110-1000, ν, с.	1093
6	Бензол	1600-1575, ν переменной интенсивности	1600
7	Фосфиты (RO) ₃ P	855-875, ν	858

методу Киссинджера, а также связь между скоростью нагрева и интенсивностью потери массы по методу Озавы-Флина-Уолла. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

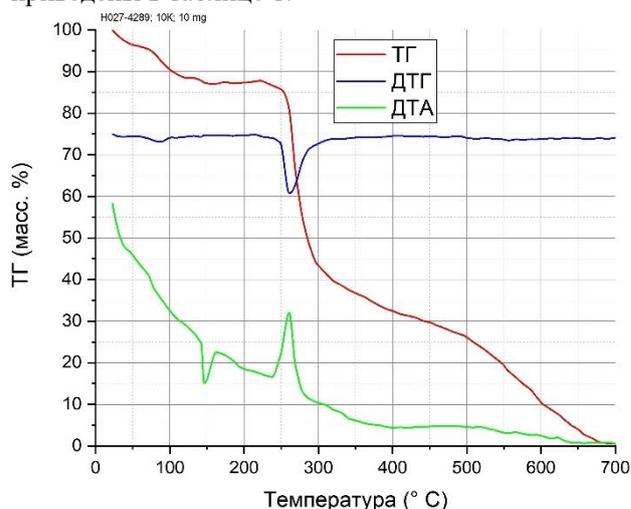


Рис. 2. Дериватограмма образца Н027-4289 (скорость нагрева 10°С в мин, воздух)

Анализ химического строения продуктов разложения при нагревании образца позволил определить, какая химическая связь разрушится первой при термическом распаде. Аналогичный подход использовался при исследовании механизма термического разложения фотосенса, d-циклосерина и теризидона в работах [7, 8].

Образцы были подвергнуты термолизу на установке ОТП (ГОСТ 12.1.044–89). Термообработка проводилась в разные временные интервалы при температуре, указанной в таблице 3, с целью получения разной степени потери массы. Температура пробоподготовки была выбрана ниже температуры максимума экзозффекта, определённой методом ТГ-ДТА, чтобы предотвратить быстрое достижение образцом чрезмерно высокой степени распада.

Таблица 3. Условия термообработки Н027-4289

Время исследования, мин	Масса навески до испытания, г	Масса навески после испытания, г	Потеря массы, %	$t_{\text{исп.}}$, °С
60	0,1032	0,0846	18	260 °С
100	0,1035	0,0650	37	

Продукты термообработки и исходное соединение были исследованы на ИК-спектрометре в виде КВг капсулы. Результат исследования представляет из себя объединенный ИК-спектр, рисунок 3. При использовании данного подхода было обнаружено, что изменилась интенсивность полосы поглощения связи [-C-N-] при 3324 см^{-1} в алифатическом фрагменте исследуемого лекарства, как следствие с увеличением потери массы исчезла полоса поглощения сложноэфирной группы [R-C(O)-O-R'] при 1279 см^{-1} , что свидетельствует о разрыве химической связи [-C-N-], связанной с начальным этапом термоллиза.

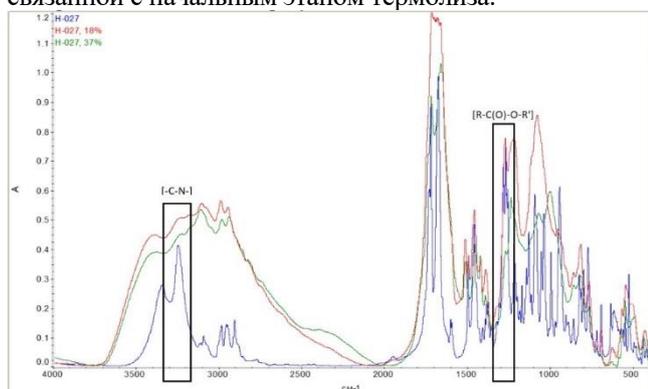


Рис.3. Объединённый ИК-спектр продуктов термоллиза Н027-4289

Экспериментально по методике ГОСТ 12.1.044-89 проведены исследования по определению нижнего концентрационного предела распространения пламени. Исходя из данных пяти экспериментов выявлено, что до концентрации 435 г/м^3 препарат является пожаровзрывобезопасным. Стоит отметить, что ввиду особенностей субстанции не было возможности исследовать НКПР вещества при большей концентрации, так как у образца низкая плотность, вещество очень рыхлое и склонно к адгезии.

Температуру воспламенения препарата определяли экспериментально на установке ОТП по методике ГОСТ 12.1.044-89. Исходя из данных шести экспериментов при температурах нагрева от 220 °С до 250 °С наблюдалось воспламенение образца при влиянии внешнего источника зажигания и его устойчивое горение при удалении горелки при 247 °С . Данный показатель является температурой воспламенения, что подтверждает выдвинутое на основании анализа дериватограммы предположение о возможности воспламенения образца.

Заключение

В ходе исследования экспериментальными и расчетными методами было выяснено, что фармацевтическая субстанция Н027-4289 является пожаровзрывобезопасным веществом во взвешенном состоянии до концентрации 435 г/м^3 . При этом определено, что в осевшем состоянии пыль является горючим веществом, температура воспламенения при

источнике зажигания составила 247 °С . Сравнение величин характеристик пожарной опасности ($t_{\text{нпр}}$ и $t_{\text{воспл}}$) между собой говорит о том, что горючесть вещества обусловлена горением выделяющихся продуктов его термического разложения. Определена энергия активации первичной стадии термического разложения вещества двумя методами, она составила $207,1 \text{ кДж/моль}$ и $206,8 \text{ кДж/моль}$ соответственно, оба метода показали высокую сходимость, на основании чего сделан вывод о термостойкости лекарства. Выявлено, что начальный этап термического разложения проходит с разрывом связи [-C-N-], и отделением фрагмента сложноэфирной группы [R-C(O)-O-R'], что было подтверждено экспериментально методом ИК-спектроскопии.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за быстрый и качественный анализ представленного образца, а также ГК «ХимРар» за предоставленное вещество для исследований.

Список литературы

1. Михайлова Ю.В., Стерликов С.А., Громов А.В. Смертность от вирусных гепатитов в Российской Федерации (аналитический обзор) // Современные проблемы здравоохранения и медицинской статистики — 2022 — № 1 — с. 414-437;
2. Пат. RU2567854C1 (РФ), МПК C07D 249/10. Нуклеозидные ингибиторы РНК-полимеразы HCV NS5B, способы их получения и применения / Иващенко Александр Васильевич — Заявлено: 11.11.2014, Опубликовано: 10.11.2015;
3. Васин А.Я. Изучение влияния различных функциональных заместителей и групп на взрывоопасность органических пылей // Химическая промышленность сегодня, М., 2007 — № 1 — с. 35-39;
4. Платонова С.А., Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г., Васин А.Я. Изучение флегматизирующего действия инертных элементов в структуре вещества на горение пылей // Сб. материалов XXVII Межд. н/п конференции Предупреждение. Спасение. Помощь – 2017, с. 81-84.;
5. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996 г.;
6. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. — М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии., 2012 — 55 с.;
7. Махалова Д.М., Миловидов П.Д., Васин А.Я. О механизме термического разложения субстанции лекарственного препарата терафтал // Москва: Успехи в химии и химической технологии – 2023 - Том XXXVIII - № 10 – с. 102-104.;
8. Васин А.Я., До Тхань Хынг, Акинин Н.И., Гаджиев Г.Г., Шушпанов А.Н. О механизме термического разложения D-циклосерина и теризидона // Безопасность труда в промышленности. — 2022. — № 1. — С. 20–26. DOI: 10.24000/0409-2961-2022-1-20-26.

УДК: 504.054

Гуреева В.Г., Чукарева А.А., Султанов Е.В., Михеев Д.И.

Особенности преобразования оксидов азота в продуктах взрыва основных разновидностей промышленных взрывчатых составов

Гуреева Валерия Гурьевна – студент магистратуры 1 года обучения кафедры техносферной безопасности, email: gureeva.v.g@muctr.ru

Чукарева Анна Анатольевна – аспирант 1-го года обучения кафедры техносферной безопасности, email: ania.tchuckarewa@yandex.ru

Султанов Егор Витальевич - аспирант 3-го года обучения кафедры техносферной безопасности, email: sultanov.e.v@muctr.ru

Михеев Денис Иголевич – к.т.н., доцент кафедры техносферной безопасности, e-mail: mikheev.d.i@muctr.ru
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Наиболее применяемыми промышленными взрывчатыми веществами являются составы типа Аммиачная Селитра/Дизельное Топливо и эмульсионные взрывчатые вещества. В данной работе был проведён обзор потребления основных используемых на данный момент промышленных взрывчатых материалов и газообразных продуктов их взрыва. Проведено апробирование нескольких методик анализа проб газообразных продуктов взрыва, основанных на хемилюминесцентном и фотометрическом методах. Получены результаты количества токсичных продуктов взрыва и проанализирована динамика изменения концентраций окисленных форм азота в зависимости от времени отбора проб.

Ключевые слова: АСДТ, эмульсионные взрывчатые вещества, промышленные взрывчатые вещества, продукты взрыва, загрязняющие вещества, хемилюминесцентный анализ, фотометрический анализ

Analysis of gaseous explosion products of promising industrial explosive compositions

Gureeva V.G., Chukareva A.A., Sultanov E.V., Mikheev D.I.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The most widely used industrial explosives are compositions such as Ammonium Nitrate/Fuel Oil and emulsion explosives. This article reviewed the consumption of the main currently used industrial explosives and gaseous products of their explosion. Several types of analyzing samples of gaseous explosion products based on chemiluminescent and photometric methods have been tested. The results of determining the amount of toxic explosion products were obtained and the dynamics of changes in the concentrations of oxidized nitrogen forms depending on the sampling time was analyzed.

Key words: ANFO, emulsion explosives, industrial explosives, explosion products, pollutants, chemiluminescent analysis, photometric analysis.

Введение

Согласно Ежегодному отчёту о деятельности Ростехнадзора 2022 года расход промышленных взрывчатых веществ, изготовленных на местах применения, составил 89 % от общего объёма, из которых 60 % – эмульсионные ВВ и около 29 % – смеси типа АСДТ [1]. Учитывая то, что эмульсионные ВВ и составы типа АСДТ могут изготавливаться не только в местах применения, общий объём может быть значительно больше. Несмотря на то, что расход наиболее экологически чистых [2] ЭВВ остаётся более высоким, чем менее экотоксичных ПВВ заводского изготовления, что представлено на рисунке 1, абсолютный вклад выбросов загрязняющих веществ от добычи полезных ископаемых увеличивается с каждым годом.

За 2022 год масса выбросов добывающей промышленности составила 7235,0 тыс. т. На рисунке 2 представлено количество выбросов за последние пять отчётных лет, за это время количество выбросов увеличилось на 49,1 % [3].

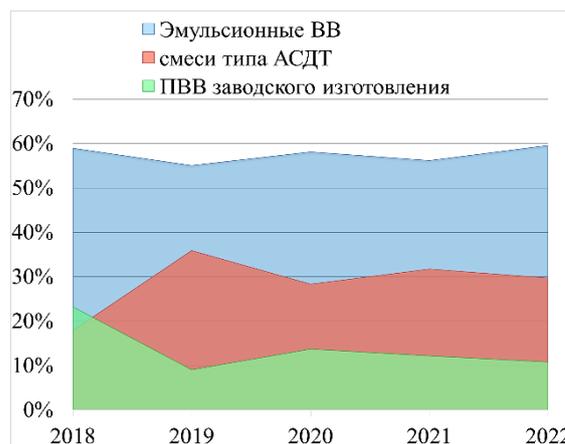


Рис. 1. Процентное распределение типов ПВВ по объёмам потребления в России за последние 5 отчётных лет

Для расчёта выбросов вредных веществ в добывающей отрасли разработаны и используются методики, одобренные Минприродой РФ, однако многие из этих методик основываются на данных многолетней давности и требуют обновления, поскольку результаты расчетов не согласуются с экспериментальными данными [4]. Один из основных

продуктов взрыва, учитывающийся при составлении статистики – это различные оксиды азота (NO_x), после взрыва способные к химическому превращению в другие формы оксидов и, как объясняет автор исследования [5] в азотную кислоту при взаимодействии с водой.

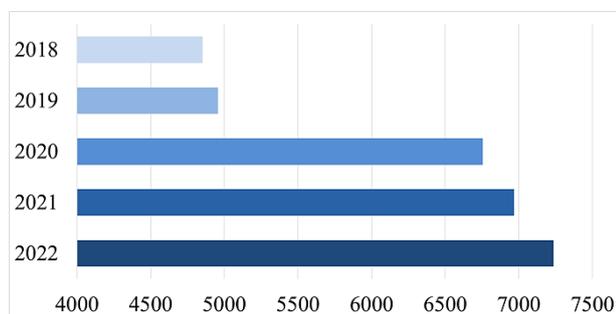


Рис. 2. Количество выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от добычи полезных ископаемых за последние 5 отчётных лет, тыс. т

Экспериментальная часть

Исследования проводились во взрывной камере объёмом около 58 м^3 . В таблице 1 представлены промышленные ВВ, использовавшиеся в ходе экспериментов. Игданит, относящийся к типовым АСДТ изготовлен в соответствии с ТУ 7276-01-04683349-96, ЭНА-16 представляет собой модельную эмульсию нитрата аммония для подземных работ, относящаяся к эмульсионным ВВ. Заряды формировались в полипропиленовой оболочке. Иницирование образцов проводилось имитацией капсюль-детонатора № 8А с усиливающим зарядом массой порядка 10 г, со скоростью детонации около 7 км/с.

Таблица 1. Использованные промышленные взрывчатые вещества

Образец	Наименование ВВ	Диаметр ВВ, мм	Масса ВВ, г
Образец №1	Игданит	36	112,0
Образец №2	ЭНА-16		128,0
Образец №3			136,4
Образец №4			132,9

Одним из наиболее распространенных методов определения концентрации диоксида азота (NO_2) является фотометрический метод с применением реактива Грисса. В основе использованного в работе фотометрического метода положена методика ФР.1.31.2011.11276 М-18 [6], заключающаяся в анализе нитрит-аниона в растворе, образованном при поглощении диоксида азота раствором йодида калия посредством барботажа продуктов взрыва. Для выполнения анализа методика была модифицирована с учетом необходимой дискретности измерений с

сохранением объема барботируемой газовой пробы и соответствующей корректировкой скорости и времени. Объемы выборки для различных видов ПВВ длился разное время. Продукты взрыва смесей типа АСДТ отбирались более продолжительное время, чем продукты ЭВВ, ввиду большей концентрации оксидов азота в них. В дальнейшем пробы анализируются и определяется количество диоксида азота.

На рисунке 3 показано изменение концентрации диоксида азота в зависимости от времени отбора проб с момента взрыва для смесей типа АСДТ. Полученные фотометрическим методом результаты изменения концентраций NO_2 из продуктов взрыва игданита 5,5 демонстрируют тенденцию к росту с колебаниями. Подобная динамика вероятно связана с поэтапно протекающими сорбцией диоксида азота водой и последующим распадом продуктов сорбции с выделением оксидов азота.

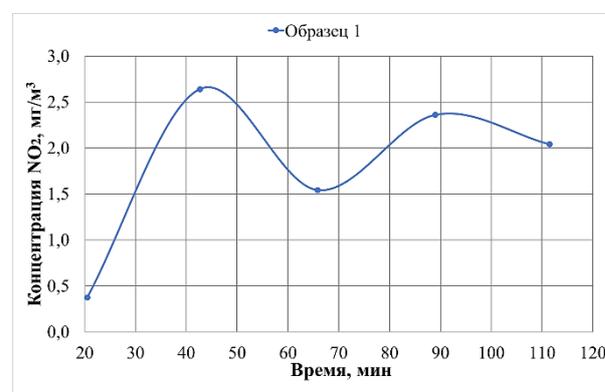


Рис. 3. Изменение концентрации NO_2 с момента взрыва игданита 5,5

На рисунке 4 представлено изменение концентрации диоксида азота с момента взрыва эмульсионных ВВ, полученных фотометрическим методом.

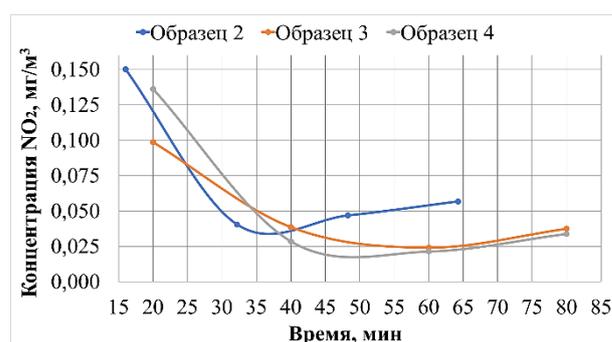


Рис. 4. Изменение концентрации NO_2 с момента взрыва ЭНА

Концентрация NO_2 , образовавшегося после взрыва ЭВВ, в отличие от результатов, полученных при взрыве игданита, уменьшается во времени с незначительными колебаниями. Предположительно, динамика снижения концентрации диоксида азота в продуктах взрыва указывает на активную сорбцию водой, избыток которой формируется как исходной в составе эмульсии, так и в результате химических реакций детонации. Однако получаемые

фотометрическим методом значения крайне занижены относительно результатов, получаемых хемилюминесцентным методом анализа. Учитывая органолептически фиксируемое присутствие окислов азота в продуктах взрыва прошедших барботажа, можно предположить низкую степень поглощения при в указанном в методике режиме отбора.

Другим способом анализа выбрана методика, основанная на хемилюминесцентном методе с применением газоанализатора Beckman Industrial 951A. Газоанализатор подключается к газовой линии и проводит непрерывное измерение концентрации оксидов азота на протяжении 60 минут при скорости отбора проб порядка 2 л/мин. На рисунках 5 и 6 представлены изменения концентрации оксидов азота, полученные хемилюминесцентным методом в зависимости от времени, прошедшего с момента взрыва. Количество вредных газов после инициирования образцов игданита 5,5 практически сразу достигает максимального значения и затем постепенно уменьшается, что, в совокупности с результатами, полученным фотометрическим методом объясняется окислением монооксида в диоксид азота и образованием азотной кислоты, выходящей из газовой фазы.

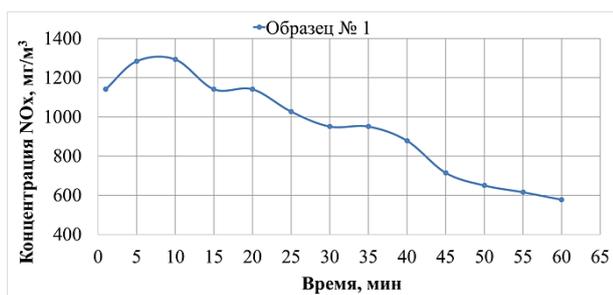


Рис. 5. Изменение концентрации NO_x с момента взрыва игданита 5,5

После взрыва эмульсионных ВВ концентрация оксидов азота достигает наивысших значений к 5-10 минуте, а после постепенно снижается. Уменьшение количества окислов азота со временем вероятно связано с их сорбцией водой, достижение максимальных значений в сравнении с результатами смесей типа АСДТ происходит также с задержкой ввиду их малых количеств.

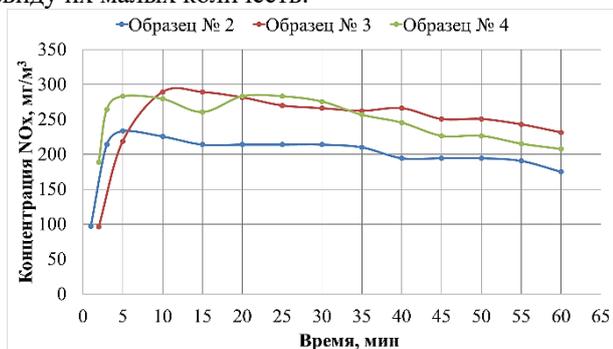


Рис. 6. Изменение концентрации NO_x с момента взрыва ЭНА

Заключение

Исследованные ПВВ демонстрируют разную динамику изменения концентраций NO_2 . Фотометрический метод, несмотря на имеющую достаточно логичное обоснование динамику, демонстрирует заниженные значения концентраций, ввиду низкой эффективности улавливания при барботаже. Хемилюминесцентный метод позволяет более полно оценить истинные объемы выбросов, однако не обладает избирательностью фотометрического метода, учитывая в измерениях сорбированные водой окислы азота.

Основной причиной выраженного расхождения результатов измерений окислов азота смесей типа АСДТ и ЭВВ представляется активная их сорбция водными составляющими продуктов взрыва, значительно преобладающими в последних.

Список литературы

1. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2022 году [Электронный ресурс] // Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору [Официальный сайт] // Режим доступа: URL: https://www.gosnadzor.ru/public/annual_reports/Пр-423%20от%2024.11.2023%20Годовой%20отчет%20ф дата обращения: 17.05.2024
2. Батраков, Д. Н. Экологичность и перспективы развития рецептур эмульсионных взрывчатых веществ / Д. Н. Батраков, А. Ф. Макаров // Вестник Научного центра ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности. – 2023. – № 4. – С. 96-100.
3. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2022 году [Электронный ресурс] // Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации [Официальный сайт] 2022 // Режим доступа: URL: <https://2022.ecology-gosdoklad.ru/> (дата обращения 17.05.2024)
4. Чукарева, А. А. Сравнительная оценка методик расчета выбросов загрязняющих веществ стационарными источниками добывающей промышленности / А. А. Чукарева, Д. И. Михеев // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 10(272). – С. 96-99.
5. Варнаков, Ю. В. Разработка методов оценки безопасности и эффективности взрывчатых веществ для открытых горных работ : специальность 05.26.01 "Охрана труда (по отраслям)" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Варнаков Юрий Владимирович. – Кемерово, 2000. – 113 с.
6. ФР.1.31.2011.11276 М-18 «Методика выполнения измерений массовой концентрации оксидов азота в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом с реактивом Грисса» [Электронный ресурс] // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений // Режим доступа: URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/296238> (дата обращения 17.05.2024)

УДК 614.841.13

Бондаревская А.М., Монахов А.А., Мельников Н.О.

Влияние антипиренов на горение древесины, пропитанной хром-медь содержащими препаратами

Бондаревская Анна Максимовна – бакалавр 4-го года обучения кафедры ТСБ;
annbndrvsk@gmail.com

Монахов Антон Андреевич – ассистент кафедры ТСБ;
antonmonahov913@yandex.ru

Мельников Никита Олегович – кандидат технических наук, доцент кафедры ТСБ; melnikov.n.o@muctr.ru
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панциловцев, дом 20.

В статье методом ДТА изучено термоокислительное разложение древесины, пропитанной огнебиозащитными составами на основе группы хром-медь. Получены кинетические параметры основной стадии разложения непропитанной и огнебиозащитной древесины. Показано влияние на термоокислительное разложение древесины хром-медьсодержащих составов и определена их огнезащитная эффективность.

Ключевые слова: антипирены, хром-медь содержащие препараты, огнезащитная эффективность, термоанализ, термоокислительное разложение древесины

The influence of fire retardants on the combustion of wood impregnated with chromium-copper containing preparations

Bondarevskaya A.M., Monakhov A.A., Melnikov N.O.

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

In the article, the DTA method is used to study the thermal-oxidative decomposition of wood impregnated with fire-bioprotective compounds based on the chrome-copper group. The kinetic parameters of the main stage of the decomposition of pure and fire-bioprotected wood. The effect of chromium-copper containing compositions on the thermal-oxidative decomposition of wood is shown and their fire-protection ability is determined.

Keywords: flame retardant, chromium-copper containing preparations, fire retardant efficiency, thermal analysis, thermal oxidation decomposition of wood.

Введение

В настоящее время все чаще в новостях звучат сообщения о растущем числе лесных пожаров по всей стране, из которых около 90% являются низовыми. Данные пожары влекут за собой огромные экономические потери и требуют быстрого реагирования [1]. В такие моменты нарушение линий электропередачи (ЛЭП) и связи создает дополнительные сложности не только для населения близлежащих населенных пунктов, но и для спасательных служб. При строительстве таких линий широкое применение все еще находят деревянные опоры. Для древесины постоянный контакт с землей влечет быстрое биологическое разрушение, чтократно снижает срок службы. В России опоры хвойных пород в южных районах в среднем служат 3 года, в северных – до 9 лет, в средней полосе – 5 лет [2]. Учитывая столь короткие временные промежутки и высокие экономические расходы на замену каждой опоры, непропитанные столбы, обычно, не применяются. Наиболее распространённым по экономическим соображениям с точки зрения надежности защиты, является автоклавный способ пропитки по типу «вакуум-давление-вакуум» (ВДВ), который широко используется в России более 80 лет.

Сегодня в России для автоклавной пропитки деревянных опор ЛЭП и связи наибольшее распространение получили трудновымываемые антисептики типа ХМ, состоящие из соединений

хрома и меди. Данные составы в мировой практике появились и применяются достаточно давно, первый был запатентован в 1938 году [3]. Сам по себе состав, состоящий только из хрома и меди огнезащитной эффективностью не обладает [4], поэтому иногда используются составы с дополнительными компонентами, например хлоридом аммония (ХА), буры в сочетании с борной кислотой (ББ) и другими.

Из стандартизованных растворов водных защитных средств для древесины в соответствии с ГОСТ 28815-2018 [5] огнезащитные характеристики по ГОСТ 16363-98 [6] определены только у препарата ХМХА. Данных по огнезащитной эффективности прочих составов, имеющих в своем составе группу ХМ по ГОСТ 30028.3-2022 [7] не имеется, поэтому работа посвящена исследованию их огнезащитной эффективности.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны водные растворы составов ХМББ, ХМСА и ХМ, представленных в таблице 1. Для исследования использовались образцы древесины из заболони сосны в соответствии с ГОСТ 30028.3-2022 [7], заготовленной в Московской области (плотность в воздушно-сухом состоянии при влажности 8 % равна 450 кг/м³), пропитанные трудновымываемыми препаратами.

Таблица 1. Составы исследуемых растворов

Препарат	Содержание компонентов препарата в частях массы
ХМББ-3324	Бихромат натрия – 3; Медный купорос – 3; Борная кислота – 2; Бура – 4
ХМСА-116	Бихромат натрия – 1; Медный купорос – 1; Сульфат аммония – 6
ХМ-11	Бихромат натрия – 1; Медный купорос – 1

Пропитка образцов растворами препаратов проводилась на сквозь по методу «вакуум – атмосферное давление» в установке для пропитки с начальным вакуумом не менее 0,09 МПа, продолжительностью (15±1) минут и продолжительностью выдержки в растворе препарата при атмосферном давлении (30±1) минут согласно ГОСТ 30028.3-2022 [7].

Вследствие глубокой пропитки, образцы заболони сосны полностью пропитываются раствором. По окончании сушки, защитные средства равномерно распределяются внутри древесины.

Для исследования термического разложения древесины, пропитанной защитными средствами, применялся дифференциально-термический анализ (ДТА). Термическое разложение проводилось на Дериватографе Q-1500 d системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, который позволяет проводить измерения при возрастающей с постоянной скоростью температуре.

Условия проведения эксперимента:

- нагрев – 1000 °С;
- скорость нагрева – 10 °С/мин;
- атмосфера – воздух;
- навеска (измельченная древесина) – 100 мг;

- тигли – платина;

- образец сравнения – Al₂O₃.

На рис. 1 представлены полученные кривые TG (потеря массы от температуры) и DTG (скорость потери массы от температуры) непропитанной древесины и огнебиозащищенной исследуемыми препаратами древесины. На рис. 1б наблюдается смещение пиков DTG в область меньших температур относительно чистой древесины. Относительно препарата ХМ добавление сульфата аммония также сдвигает пик влево до температуры 218 °С за счет его разложения с выделением аммиака, поэтому поверхностный слой древесины быстрее обугливается, снижая последующее ее разложение. При добавлении группы буры и борной кислоты пик располагается правее ХМ, приближаясь к непропитанной древесине, что обусловлено созданием расплава на поверхности образца, также затрудняющим термическое разложение. На рис. 1а наблюдается выход большего количества коксового остатка при одинаковых температурах для препаратов с антипиренами, относительно чистой древесины и пропитанной ХМ, при этом для препарата ХМББ он больше, чем у ХМСА на 10%

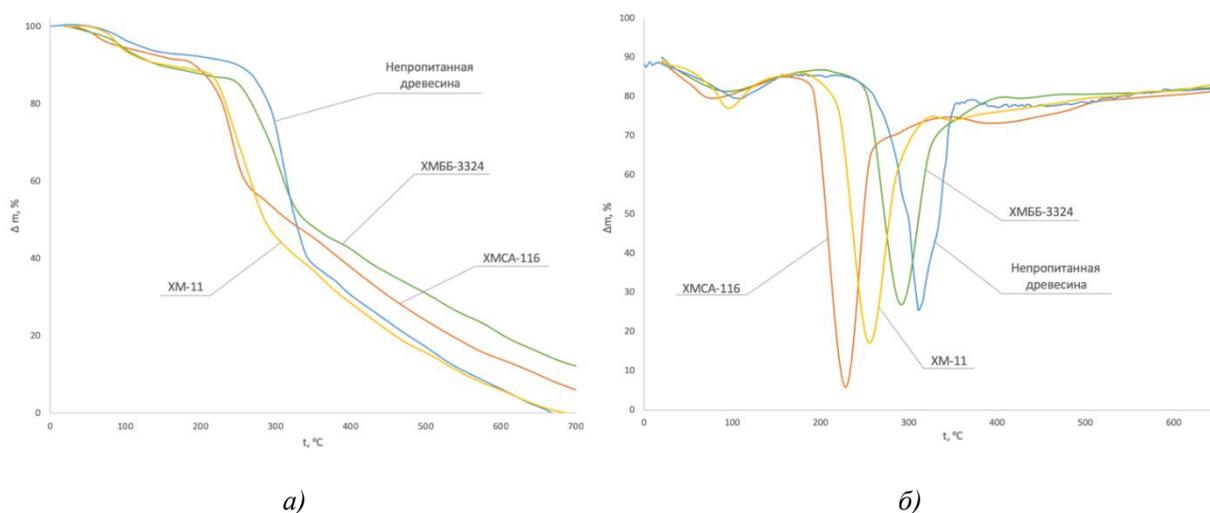


Рис. 1. Кривые TG (а) и DTG (б) древесины, пропитанной препаратами ХМ-11, ХМББ-3324 и ХМСА-116

Расчетная часть

В методических указаниях [8] рассмотрены методы обработки экспериментальных данных по кривым Т–TG–DTG, которые позволяют существенно повысить информативность термических методов анализа.

Характеристику процесса терморазложения можно получить, анализируя кинетические параметры, для их расчета использовалась

линеаризация температурной зависимости по закону Аррениуса:

$$\frac{d\alpha}{dt} = ke \frac{E_a}{RT} \cdot f(\alpha), \quad (1)$$

где α – степень превращения; T – температура, К; k – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К); $f(\alpha)$ – функция, определяющая механизм разложения.

В качестве выражения $f(\alpha)$ использовали уравнение реакции первого порядка.

$$f(\alpha) = 1 - \alpha, \quad (2)$$

Уравнение (1) для реакции первого порядка в логарифмическом виде как

$$\ln \frac{\partial \alpha / \partial \tau}{(1 - \alpha)} = \ln k - \frac{E_a}{RT}, \quad (3)$$

Расчет проводили по данным кривых TG и DTG в зависимости от температуры T. Степень превращения α в i-ой точке вычисляли по формуле (4), а значения скорости превращения приравнивали к отклонениям кривой DTG (рис. 2).

$$\alpha_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta m}, \quad (4)$$

где Δm_i – отклонение кривой TG от нулевой линии, мм; Δm – максимальное отклонение кривой TG от нулевой линии, мм.

По значениям, полученным с помощью ДТА был проведен расчет кинетических параметров, используя уравнения Аррениуса: полагая, что реакция первого порядка, была построена зависимость логарифма

степени превращения от обратной температуры и были рассчитаны нужные параметры.

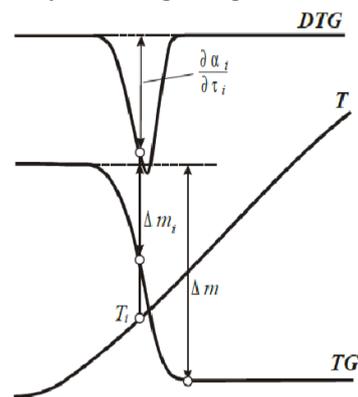


Рис. 2. Схема анализа кривых TG и DTG для расчета кинетических параметров

В таблице 2 представлены температуры максимума DTG-кривой, потери массы образцов при основной стадии терморазложения в интервале температур и рассчитанные энергии активации и предэкспоненциальные множители.

Таблица 2. Основные параметры процесса термоокислительного разложения непитанной и огнебиозащитной древесины

Поглощение, кг/м ³	T _{max} скорости потери массы, °C	Δm, %	Температурный интервал, °C	E _a , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель K ₀
Непитанная древесина					
0	320	54,4	190-390	95,7	8,3·10 ¹⁰
ХМ-11					
16,9	260	48,3	170-340	130,3	2·10 ¹⁵
ХМББ-3324					
15,6	290	37,2	200-340	134,4	5,4·10 ¹⁴
ХМСА-116					
30,4	220	46,1	150-270	124,3	3,8·10 ¹⁵

Огнезащитную эффективность препаратов определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 30028.3-2022 [7].

На рис. 3 представлен график зависимости потери массы образцов от общего поглощения препаратов.

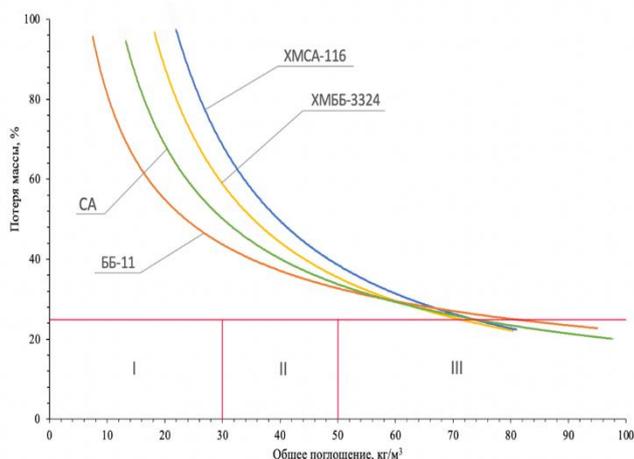


Рис. 3. Зависимость потери массы образца (%) от общего поглощения (кг/м³) препаратов

Анализируя график (рис. 3) можно сделать следующие выводы:

- все составы не обеспечивают потерю массы в 25% при общих поглощениях ниже 50 кг/ м³ для достижения II или I класса огнезащитной эффективности;
- при малых поглощениях (менее 50 кг/м³) препарат ХМББ имеет меньшую потерю массы, чем ХМСА, что также наблюдалось при ДТА;
- при общих поглощениях, близких к 70 кг/м³ все исследуемые препараты достигают потерю массы равной 25%, и их огнезащитная эффективность сравнивается.

Заключение

В работе методами ДТА определены кинетические параметры основной стадии интенсивного термоокислительного разложения древесины, пропитанной препаратами на основе группы хром-медь. Исследована огнезащитная эффективность препаратов ХМББ и ХМСА согласно ГОСТ 30028.3-2022.

Список литературы

1. Макунина Я. С. Анализ возникновения лесных пожаров в России / Я. С. Макунина, А. В. Никончук // Инновации в химико-лесном комплексе: тенденции и перспективы развития: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции, Красноярск, 02–04 июня 2021 года. – Красноярск: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева", 2021. – С. 24-26.
2. Никанорова А. И. Консервирование столбов для воздушных линий связи. М.: Связьиздат, 1951. 34 с.
3. M.H. Freeman, Todd F. Shupe, Richard Vlosky, Hoyt Michael Barnes Past, Present, and Future of the Wood Preservation // Industry Forest Products Journal.- 2003.-Vol. 53.-No. 10.-p. 8-15.
4. Винокурова, В. В. Исследование огнезащитающей способности трудновываемых препаратов для пропитки древесины опор ЛЭП и связи / В. В. Винокурова, А. А. Монахов, Н. О. Мельников // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 10(245). – С. 15-17.
5. ГОСТ 28815-2018 Растворы водные защитных средств для древесины. Технические условия.
6. ГОСТ 16363-98 Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств
7. ГОСТ 30028.3-2022. Межгосударственный стандарт. Средства защитные для древесины Экспресс-метод определения огнезащитной эффективности Издание официальное. М: Российский институт стандартизации, 2022.
8. Определение физико-химических свойств компонентов и смесей дериватографическим методом: методические указания к лабораторной работе / сост. Д. В. Королев, К. А. Суворов. – СПб. – СПбГТИ(ТУ), 2003. – 33 с.

УДК 614.841.13

Капранова Е.М., Колесова В.Ю., Мельников Н.О.

Термоанализ древесины, пропитанной диаммонийфосфатом и сульфатом аммония

Капранова Елена Максимовна – бакалавр 4-го года обучения кафедры ТСБ; lena.kapranova@gmail.com
Колесова Виктория Юрьевна – магистр 1-го года обучения кафедры ТСБ; vika.kolesova2015@yandex.ru
Мельников Никита Олегович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры ТСБ;
melnikov.n.o@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье методом ДТА изучено термоокислительное разложение древесины, пропитанной антипиренами с различными поглощениями. Получены кинетические параметры основной стадии разложения непропитанной и огнезащитной древесины антипиренами: диаммонийфосфатом и сульфатом аммония. Показано влияние на термоокислительное разложение древесины антипиренов и определена их огнезащитная эффективность. Ключевые слова: антипирен, огнезащитная эффективность, термоанализ, термоокислительное разложение древесины

Thermal analysis of wood impregnated with diammonium phosphate and ammonium sulfate

Kapranova E.M., Kolesova V.Yu., Melnikov N.O.

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

In the article, the DTA method is used to study the thermal-oxidative decomposition of wood impregnated with different absorption by flame-retardants. The kinetic parameters of the main stage of the decomposition of pure and fire-proof wood by flame retardants: diammonium phosphate and ammonium sulfate were obtained. The influence of flame retardants on the thermal-oxidative decomposition of wood is shown and their fire-protection ability is determined. Keywords: flame retardant, fire retardant efficiency, thermal analysis, thermal oxidation decomposition of wood.

Введение

Огнезащита древесины является важной областью исследований, которая имеет большое значение в различных сферах нашей жизни. Древесина, как строительный материал, широко используется в строительстве, мебельном производстве, а также в других отраслях промышленности. Однако, несмотря на множество преимуществ, древесина обладает недостатком – она является горючим материалом. Поэтому, важно разработать методы и технологии огнезащиты древесины, чтобы улучшить ее пожарную безопасность и предотвратить возможные пожары.

Одним из основных методов огнезащитной обработки древесины является пропитка огнезащитными составами. Огнезащитные составы могут быть водорастворимыми или растворимыми в органических растворителях. Они содержат различные химические вещества, такие как фосфорные соединения, бромные соединения, аммиак и другие. Эти вещества могут замедлить горение древесины, создавая защитный слой на ее поверхности. Огнезащитные составы также могут уменьшить воспламеняемость древесины и снизить скорость горения.

Другим методом огнезащитной обработки древесины является применение огнезащитных покрытий. Огнезащитные покрытия могут быть нанесены на поверхность древесины в виде краски, лака или специального покрытия. Они создают защитный слой, который предотвращает проникновение огня внутрь древесины и замедляет его распространение. Огнезащитные покрытия также могут обладать декоративными свойствами, что

делает их привлекательными для использования в строительстве.

Огнезащитные свойства древесины могут быть улучшены путем сочетания различных методов огнезащитной обработки. Например, пропитка древесины огнезащитными составами может быть дополнена нанесением огнезащитного покрытия. Это позволяет достичь более высокой степени огнезащиты и обеспечить долговечность материала.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны следующие антипирены:

- диаммонийфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ по ГОСТ 8515-75 [1];

- сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ по ГОСТ 9072-82 [2].

Пропитка образцов растворами антипиренов проводилась по методу «вакуум-атмосферное давление» согласно ГОСТ 30028.3-2022 [3].

Вследствие глубокой пропитки, образцы заболони сосны полностью пропитываются раствором. По окончании сушки, защитные средства равномерно распределяются внутри древесины.

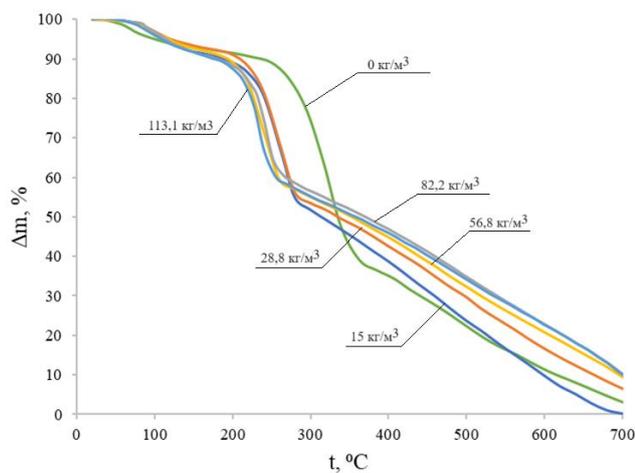
Для исследования механизмов действия антипиренов применяется дифференциально-термический анализ (ДТА) огнезащитной древесины. Термическое разложение проводилось на Дериватографе Q-1500 d системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, который позволяет проводить измерения при возрастающей с постоянной скоростью температуре.

Условия проведения эксперимента:

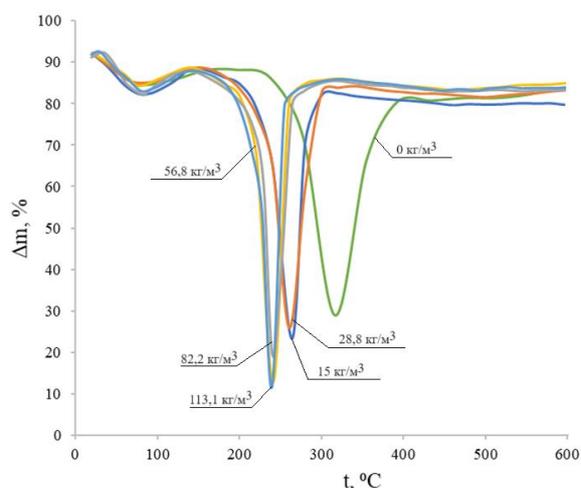
- нагрев – 1000 °С;

- скорость нагрева – 10 °С/мин;

- атмосфера – воздух;
- навеска (измельченная древесина) – 100 мг;
- тигли – платина;
- образец сравнения – Al_2O_3 .

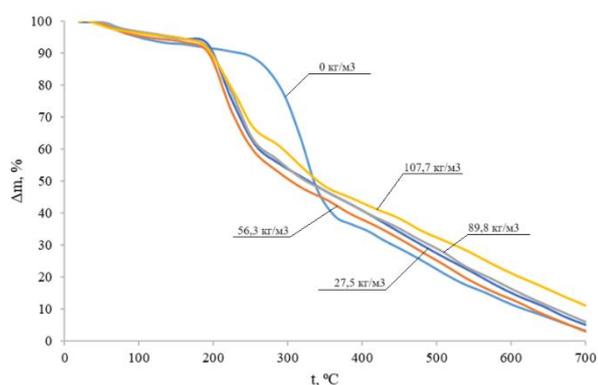


а

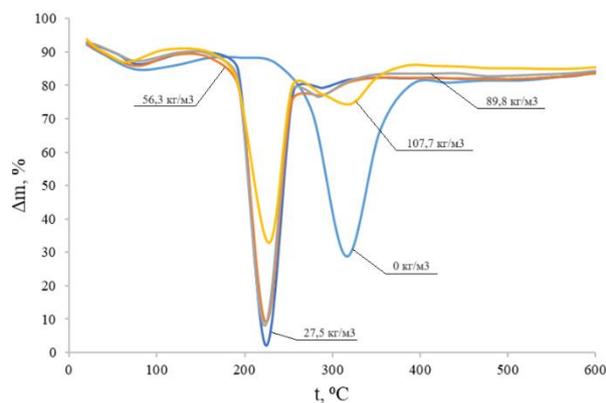


б

Рис. 1. Кривые TG (а) и DTG (б) древесины, пропитанной диаммонийфосфатом при различных поглощениях



а



б

Рис. 2. Кривые TG (а) и DTG (б) древесины, пропитанной сульфатом аммония при различных поглощениях

На рис. 1а при поглощениях диаммонийфосфата от 56 кг/м^3 до $113,1 \text{ кг/м}^3$ ход кривой потери массы не изменяется (фаза интенсивной потери массы практически одинакова и сдвинута в область меньших температур – около $250 \text{ }^\circ\text{C}$, а при поглощениях меньше $56 - 290 \text{ }^\circ\text{C}$). Несгораемый коксовый остаток с увеличением поглощения возрастает. На кривой DTG (рис. 1б) при поглощениях диаммонийфосфата от 56 кг/м^3 до $113,1 \text{ кг/м}^3$ пики идентичны и температурный интервал при этом сохраняется ($150 - 280 \text{ }^\circ\text{C}$), а при поглощениях ниже 30 кг/м^3 наблюдается уменьшение интенсивности пика и его сдвиг в область высоких температур ($260 \text{ }^\circ\text{C}$).

На рис. 2а видно, что при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ выход коксового остатка у огнезащитной древесины при любых концентрациях и чистой практически одинаков. Фаза интенсивной потери массы сдвигается в области меньших температур и приблизительно идентична при всех поглощениях исследуемого состава. Пики температуры максимума скорости потери массы (рис.

На рис. 1-2 представлены полученные кривые TG (потеря массы от температуры) и DTG (скорость потери массы от температуры) непропитанной древесины и огнезащитной древесины с различным содержанием исследуемых антипиренов.

2б) практически одинаковы при поглощениях меньше 90 кг/м^3 , с увеличением поглощения наблюдается уменьшение интенсивности этого пика. Чем меньше пик, тем меньше скорость потери массы. Стадия термоокислительного разложения приходится в интервал $160 - 280 \text{ }^\circ\text{C}$.

Расчетная часть

В методических указаниях [4] рассмотрены методы обработки экспериментальных данных по кривым T–TG–DTG, которые позволяют существенно повысить информативность термических методов анализа.

Характеристику процесса терморазложения можно получить, анализируя кинетические параметры, для их расчета использовалась линеаризация температурной зависимости по закону Аррениуса:

$$\frac{d\alpha}{dt} = ke^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot f(\alpha), \quad (1)$$

где α – степень превращения; T – температура, К; k – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); $f(\alpha)$ – функция, определяющая механизм разложения.

В качестве выражения $f(\alpha)$ использовали уравнение реакции первого порядка.

$$f(\alpha) = 1 - \alpha, \quad (2)$$

Уравнение (1) для реакции первого порядка в логарифмическом виде как

$$\ln \frac{\partial \alpha / \partial \tau}{(1 - \alpha)} = \ln k - \frac{E_a}{RT}, \quad (3)$$

Расчет проводили по данным кривых TG и DTG в зависимости от температуры T . Степень превращения α в i -ой точке вычисляли по формуле (4), а значения скорости превращения приравнивали к отклонениям кривой DTG (рис. 3).

$$\alpha_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta m}, \quad (4)$$

где Δm_i – отклонение кривой TG от нулевой линии, мм; Δm – максимальное отклонение кривой TG от нулевой линии, мм.

По значениям, полученным с помощью ДТА был проведен расчет кинетических параметров, используя уравнения Аррениуса: полагая, что реакция первого порядка, была найдена зависимость логарифма от степени превращения от обратной температуры и

были рассчитаны нужные параметры.

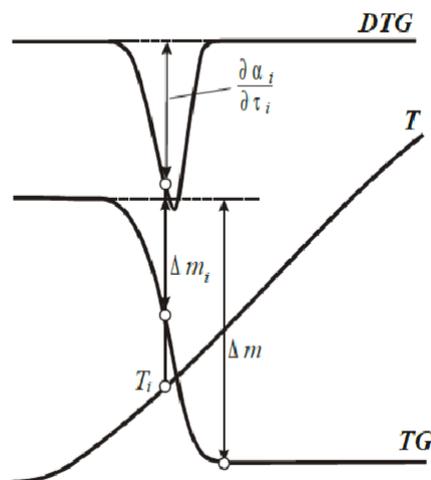


Рис. 3. Схема анализа кривых TG и DTG для расчета кинетических параметров

В таблице 1 представлены в зависимости от поглощения температура максимума DTG-кривой, потеря массы образца при основной стадии терморазложения в интервале температур и рассчитанные энергия активация и предэкспоненциальный множитель.

Таблица 1. Основные параметры процесса термоокислительного разложения непропитанной и огнезащитной древесины

Поглощение, кг/м ³	T_{\max} скорости потери массы, °С	Δm , %	Температурный интервал, °С	E_a , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель K_0
Непропитанная древесина					
0	320	54,4	190-390	95,7	$8,3 \cdot 10^{10}$
Диаммонийфосфат					
15,0	260	41,2	140-330	95,1	$5,3 \cdot 10^{11}$
28,8	260	38,0	150-300	112,4	$6,4 \cdot 10^{13}$
56,8	240	36,8	140-280	122,4	$1,2 \cdot 10^{15}$
82,2	240	35,2	150-320	125,7	$2,1 \cdot 10^{15}$
113,1	240	33,4	150-290	136,5	$2,9 \cdot 10^{16}$
СА (сульфат аммония)					
27,5	220	34,6	150-270	129,7	$1,1 \cdot 10^{15}$
56,3	230	33,2	140-260	133,4	$3,4 \cdot 10^{16}$
89,8	220	32,4	150-270	136,2	$8,3 \cdot 10^{16}$
107,7	220	30	140-270	137,6	$1,04 \cdot 10^{17}$

Основная стадия терморазложения для диаммонийфосфата начинается при 140°С. Температура максимума скорости потери массы при поглощениях больше 60 кг/м³ смещается в область низких температур, энергия активации возрастает, но потеря массы образца снижается. Интервал температур при этом почти не меняется.

Для сульфата аммония температура максимума потери массы не изменяется, потеря массы образца снижается, но энергия активации значительно

больше, чем у непропитанной древесины даже при малых поглощениях.

Анализируя полученные данные, можно сделать выводы, что введение в древесину антипиренов изменяет механизм её разложения.

Огнезащитную эффективность антипиренов определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 30028.3-2022 [3].

На рис. 4 представлен график зависимости потери массы образцов от общего поглощения антипиренов.

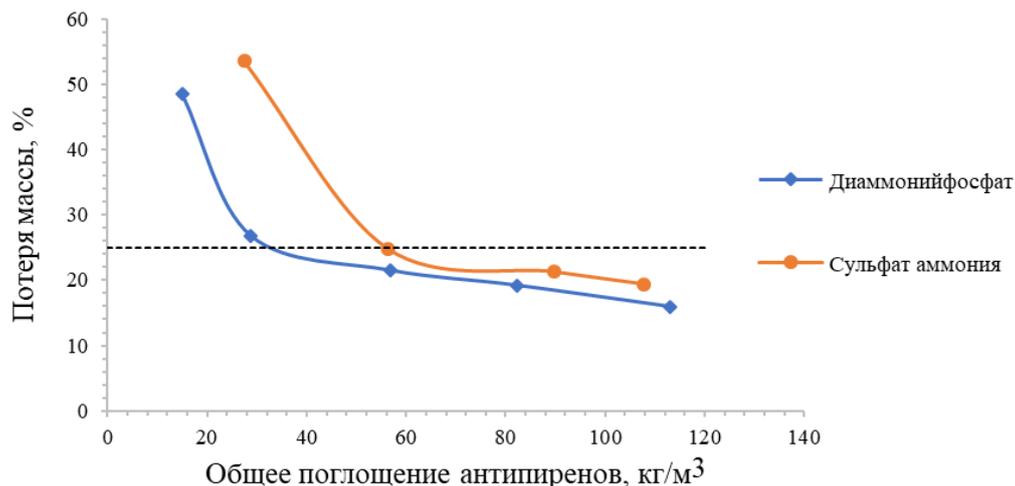


Рис. 4. Зависимость потери массы образца (%) от общего поглощения (кг/м³) антипиренов

Анализируя график (рис. 4) можно сделать следующие выводы:

- для диаммонийфосфата потеря массы 25 % достигается при поглощениях 33 кг/м³, что обеспечивает II класс огнезащитной эффективности;
- при поглощениях 54 кг/м³ сульфат аммония достигает потерю массы в 25 % и обеспечивает III класс огнезащитной эффективности. Значит, что он обладает меньшей огнезащитной эффективностью, чем диаммонийфосфат.

Заключение

В работе методами ДТА определены кинетические параметры основной стадии интенсивного термоокислительного разложения древесины, пропитанной диаммонийфосфатом и сульфатом аммония с различными поглощениями. Установлено, что для обоих антипиренов энергия активации процесса возрастает с увеличением поглощения, а потеря массы уменьшается. Температура максимума потери массы при этом

сдвигается в область более низких температур. Диаммонийфосфат обладает большей огнезащитной эффективностью, чем сульфат аммония согласно ГОСТ 30028.3-2022.

Список литературы

1. ГОСТ 8515-75. Диаммонийфосфат. Технические условия. Издание официальное. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1977.
2. ГОСТ 9097-82. Сульфат аммония. Технические условия. Издание официальное. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1984.
3. ГОСТ 30028.3-2022. Средства защитные для древесины. Экспресс-метод определения огнезащитной эффективности Издание официальное. М: Российский институт стандартизации, 2022.
4. Определение физико-химических свойств компонентов и смесей дериватографическим методом: методические указания к лабораторной работе / сост. Д. В. Королев, К. А. Суворов. – СПб. – СПбГТИ(ТУ), 2003. – 33 с.

УДК 543.637.5

Леонтьева И.Н., Шугаева А.Р., Шушпанов А.Н.

Определение температуры вспышки некондиционных смазочно-охлаждающих жидкостей

Леонтьева Иванна Николаевна – бакалавриат 4-го года обучения кафедры Техносферной безопасности
Шугаева Арина Романовна – бакалавриат 4-го года обучения кафедры Техносферной безопасности
Шушпанов Александр Николаевич – канд. техн. наук, доцент кафедры Техносферной безопасности e-mail: shushpanov.a.n@muctr.ru

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

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

Для 13 образцов смазочно-охлаждающих жидкостей, полученных на опытном производстве, были определены показатели пожароопасности: температура вспышки в закрытом и открытом тигле и температура воспламенения. Обнаружено, что жидкости в отработанном или некондиционном исполнении не могут быть утилизированы путем пиролиза.

Ключевые слова: температура вспышки, температура воспламенения, смазочно-охлаждающие жидкости

Investigation of flash point and ignition temperature of lubricants

Leontieva I.N., Shugaeva A.R., Shushpanov A.N.

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

For 13 samples of lubricants obtained at the pilot production, fire hazard indicators were determined: flash point in closed and open crucibles and ignition temperature. It was found that liquids in spent or substandard design cannot be disposed of by pyrolysis.

Keywords: flash point, ignition temperature, cooling lubricants

Пожаровзрывоопасность веществ и материалов представляет собой совокупность свойств, определяющих их способность к возникновению и распространению горения. Причинами возгорания, в зависимости от условий, могут быть горение или взрыв. Оценка данного показателя, как правило, проводится согласно ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84). В случае, если исследуемое вещество представляет собой жидкость, то важнейшими критериями для оценки пожаровзрывоопасности являются температура вспышки и воспламенения.

Температура вспышки – это наименьшая температура конденсированного вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания; устойчивое горение при этом не возникает [1]. На основе этой характеристики можно судить об огнеопасности вещества и применять:

- 1) При категорировании помещений по пожарной и взрывопожарной опасности;
- 2) При разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности технологических процессов;
- 3) При разработке безопасных способов хранения, применения и транспортировки веществ.

В статье Алексеева С.Г. [2] и его соавторов рассмотрены классификации ЛВЖ (легковоспламеняющаяся жидкость) и ГЖ (горючая жидкость) в различные периоды времени. В настоящее время ГОСТом 12.1.044-89 вещества классифицированы по соответствующим значениям температур вспышки: легковоспламеняющаяся жидкость (ЛВЖ): в закрытом тигле $t_{всп} \leq 27 \text{ }^\circ\text{C}$, а в открытом $t_{всп} \leq 61 \text{ }^\circ\text{C}$, горючие жидкости (ГЖ): в открытом тигле $t_{всп} > 27 \text{ }^\circ\text{C}$, а в закрытом $t_{всп} > 61 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для определения температуры вспышки исторически проводился ряд исследований, в том числе и для многокомпонентных смесей горючих жидкостей, которые находятся в зависимости от физико-химических свойств жидкости и, в частности, от ее температуры кипения [1]. Один из экспериментов проводился китайскими учеными на различных высотах Тибетского нагорья и горы Хэфэй. Опыт показал, что пожароопасность легковоспламеняющихся жидкостей, таких как авиационный керосин, дизельное и углеводородное топливо, возрастает с увеличением высоты, так как с уменьшением давления падает температура вспышки [3]. Давление по-прежнему является важным аспектом аналитического расчета температуры вспышки.

В процессе модернизации химической промышленности и необходимости переработки химических отходов растёт спрос на получение информации о температурах вспышки веществ, смесей, соединений, над которыми проводится работа.

Национальный проект «Экология» был утвержден президиумом Совета при Президенте Российской Федерации по стратегическому развитию и национальным проектам 24 декабря 2018 г. и стал одним из важнейших практических ответов на Послание Президента. Проект нацелен на эффективное обращение с отходами производства и потребления, и хотя одна из главных задач проекта, как указано в п. 8 Паспорта проекта – создание современной инфраструктуры, обеспечивающей безопасное обращение с отходами I и II классов опасности, в целом проект крайне масштабен и задает большой спектр комплексных задач. К тому же методики, отработанные на более безопасных

отходах, могут быть с некоторой доработкой и масштабированием применены в менее безопасных ситуациях.

Данная работа направлена на получение информации о смазочно-охлаждающих жидкостях, которые применяются в процессах механической обработки, например, сверление, резка и другие процессы, сопровождающиеся высокими температурами. СОЖ представляют собой сложные многокомпонентные системы, содержащие присадки различного назначения [5].

На описываемом этапе был проведён ряд экспериментов по определению температуры вспышки смазочно-охлаждающих жидкостей в закрытых и открытых тиглях. В качестве подхода к утилизации в дальнейшем планируется рассмотреть пиролиз. Наибольший интерес представляют СОЖ, которые имеют сравнительно высокие температуры вспышки и могут быть относительно безопасно подвергнуты процессу пиролиза [6]. Образцы для испытаний были получены на опытном производстве ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского.

Температура вспышки определялась согласно методике ГОСТ 12.1.044-89 [7]. Использовалась установка ТВ-1 в сборке для закрытого и открытого тигля. Сборка для закрытого тигля: латунный тигель высотой 59 мм, внутренним диаметром 45 мм, имеющий указатель уровня заполнения на внутренней поверхности. Тигель снабжен хорошо пригнанной крышкой с мешалкой, открывающейся заслонкой и воспламеняющей горелкой. Источником пламени в горелке является природный газ. Нагревание тигля происходит с помощью электрической печи.

Ход работы: включался обогрев прибора, и исследуемая жидкость нагревалась со скоростью 5–6 °С, при этом содержимое перемешивалось ручной мешалкой. В момент испытания на вспышку перемешивание прекращалось и поворотом пружинного механизма открывалась заслонка на крышке, при этом горелка автоматически опускалась внутрь тигля на 0,5 с, при закрытии заслонки через 1 с, горелка поднималась обратно. Испытания на вспышку повторяли через каждый 1 °С. За температуру вспышки принимали показания термометра в момент появления первого пламени над поверхностью жидкости и в тот момент испытание прекращалось.

Для определения температуры вспышки в открытом тигле использовалась модификация установки ТВ-1, содержащая тигель с внутренним указателем уровня заполнения, термометр, газовую горелку с пламенем в форме шара и электрическую печь. Дополнительно после определения температуры вспышки в открытом тигле эксперимент не прекращался вплоть до определения температуры воспламенения.

Всего было исследовано 17 образцов, среди которых 13 образцов являются непригодными для утилизации методом пиролиза (рис. 1).

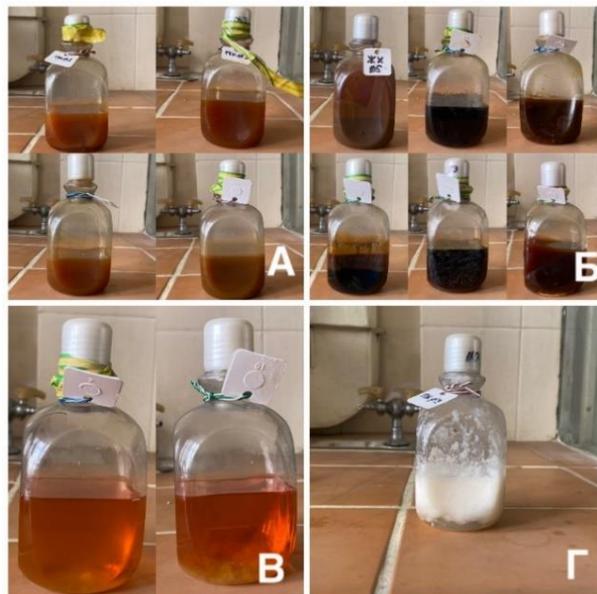


Рис. 1. Образцы смазочно-охлаждающих жидкостей опытного производства ИОХ РАН: А – Образцы 1, 3, 5, 10, Б – Образцы ЖХ-5, 4, 7, 8, 9, 12, В – Образцы 6, 12, Г – Образец 2

Девять образцов показали сравнительно низкую температуру вспышки в закрытом тигле, а два образца в открытом тигле, в остальных случаях наблюдалось кипение. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Температура вспышки в закрытом ($t_{всп. з.т.}$, °С) и открытом ($t_{всп. о.т.}$, °С) тигле и температура воспламенения ($t_{вос.}$, °С) исследованных образцов

Наименование образца	$t_{всп. з.т.}$, °С	$t_{всп. о.т.}$, °С	$t_{вос.}$, °С
ЖХ-5	12	25	25
Образец 1	55	кипение при 100	
Образец 2	кипение при 100		
Образец 3	46	кипение при 78	
Образец 4	кипение при 103		
Образец 5	32	кипение при 98	
Образец 6	34	кипение при 102	
Образец 7	кипение при 119		
Образец 8	кипение при 100		
Образец 9	54	кипение при 100	
Образец 10	40	кипение при 100	
Образец 11	30	кипение при 90	
Образец 12	28	37	60

На основе полученных данных, можно сделать вывод, что с точки зрения пожаровзрывоопасности с данными образцами можно продолжить дальнейшие исследования в области их утилизации, исключая пиролиз, в связи с возможностью возникновения взрывов и пожаров в установках.

Список литературы

1. Вогман Л.П. Экспериментальные исследования зависимости между температурой кипения и температурой вспышки смесевых углеводородных

топлив / Л.П. Вогман, Н.В. Кондратюк, С.Г. Габриэлян, 2021. - Т.8, №2. – С. 35-40.

2. Алексеев С.Г. Температура вспышки. Часть 1. История вопроса, дефиниции, методы экспериментального определения / С.Г. Алексеев, В.В. Смирнов, Н.М. Барбин, 2021. - Т.63, №3. – С. 71-87.

3. Чао Дин Экспериментальное исследование температуры вспышки легковоспламеняющихся жидкостей на различных высотах Тибетского плоскогорья / Чао Дин, Вэй Яо, Яньфэй Тан, Цзяньчжун Рон, Дэчуан Чжоу, Цзянь Ван, 2014. – С. 241-246.

4. Бабаев Э.Р. Смазочно-охлаждающие жидкости: свойства и методы применения, 2022. - №3. – С. 11-19.

5. Солодухин Е.С. Термический анализ биотоплив из растительных материалов в сравнении с ископаемым дизелем / Солодухин Е.С., Шушпанов А.Н., Шушпанова Д.В. // Успехи в химии и химической технологии, 2024. - Т. 38, №3.

6. ГОСТ 12.1.044-89 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов.

УДК 662.21:662.242

Султанов Е.В., Шептухин А.К., Чукарева А.А., Михеев Д.И.

Определение детонационных характеристик промышленного эмульсионного взрывчатого вещества электромагнитным методом

Султанов Егор Витальевич – аспирант 3-го года обучения кафедры техносферной безопасности; sultanov.e.v@muctr.ru

Шептухин Андрей Константинович – бакалавр 4-го года обучения кафедры техносферной безопасности;

Чукарева Анна Анатольевна – аспирант 1-го года обучения кафедры техносферной безопасности;

Михеев Денис Иголевич – кандидат технических наук, доцент кафедры техносферной безопасности

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

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

В связи с развитием сырьевой базы и технологий изготовления эмульсионной матрицы (основы эмульсионных взрывчатых веществ), возникает необходимость актуализации детонационных характеристик как для уже имеющихся, так и для разрабатываемых составов эмульсионных взрывчатых веществ, а также расширение методической базы их определения. В работе представлены результаты определения детонационных характеристик эмульсионного взрывчатого вещества, моделирующего составы используемые для подземного заряжания в виде патронированных зарядов. Показано, что электромагнитный метод является применимым для эмульсионных взрывчатых веществ, представленных подклассом патронированных эмульсионных составов для подземного заряжания.

Ключевые слова: эмульсионные взрывчатые вещества, параметры детонации, электромагнитный метод, скорость детонации, массовая скорость продуктов взрыва.

Determination of the detonation characteristics of an industrial emulsion explosive by the electromagnetic method

Sultanov E.V., Sheptukhin A.K., Chukareva A.A., Mikheev D.I.

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

In connection with the development of the raw material base and technologies for manufacturing the emulsion matrix (the basis of emulsion explosives), there is a need to update the detonation characteristics for both existing and developed compositions of emulsion explosives, as well as to expand the methodological basis for their determination. The paper presents the results of determining the detonation characteristics of an emulsion explosive, simulating compositions used for underground loading in the form of cartridge charges. It is shown that the electromagnetic method is applicable for emulsion explosives, represented by a subclass of cartridge-based emulsion compositions for underground loading.

Key words: emulsion explosives, detonation parameters, electromagnetic method, detonation velocity, mass velocity of explosion products.

Введение

За последние 30 лет технология изготовления промышленных эмульсионных взрывчатых веществ (ПЭВВ) претерпела значительные изменения, как в инструментальной, так и в сырьевой базе [1, 2]. Развитие этих направлений привело к улучшению характеристик эмульсионной матрицы (основы эмульсионного взрывчатого вещества), таких как стабильность и дисперсность. Дисперсность эмульсионной матрицы показывает степень развития поверхности контакта «окислитель – горючее», которая в свою очередь прямо влияет на полноту и характер детонационного превращения [3]. В связи с этим возникает необходимость актуализации данных характеристик как для уже имеющихся, так и для разрабатываемых составов ПЭВВ, а также расширение методической базы их определения. Одним из методов определения детонационных характеристик (скорость детонации, массовая скорость продуктов взрыва, максимальное давление взрыва) является электромагнитный метод сущность которого заключается в регистрации аппаратурой ЭДС образующегося при вовлечении в движение датчика продуктами взрыва [4 – 6]. Метод широко использовался для индивидуальных взрывчатых веществ и механических смесей. Из-за

реологических особенностей эмульсионных промышленных составов и высокого критического диаметра, использование рассматриваемого метода ранее было затруднено. В данной работе вновь рассмотрена возможность его применения с эмульсионными составами нового поколения.

Методическая часть

В данной работе использовалась ЭНА (эмульсия нитрата аммония) с низким содержанием воды, моделирующая эмульсионные взрывчатые вещества, используемые для подземного заряжания в виде оболочных ПЭВВ (патроны или картриджи). Покомпонентный состав ЭНА представлен в таблице 1.

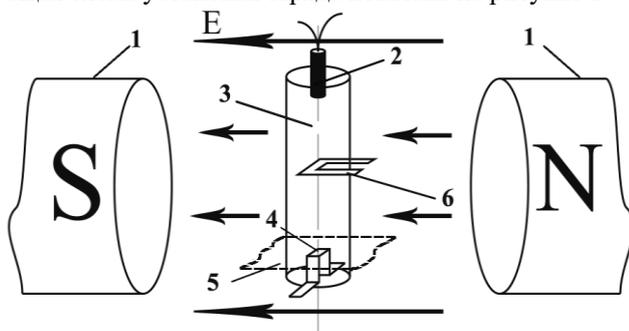
Таблица 1 – покомпонентный состав ЭНА

Компонент	Вода	Окислитель	Горючее
Содержание, масс. %	9,8	83,7	6,5

Сенсибилизация данного состава проводилась полимерными микросферами Expancel 461 DET 40d25. Плотность ЭНА после добавления сенсибилизатора составляла 1,087 г/см³. Измерение плотности проводилось путем помещения в стальной стакан с известным объемом и массой.

Полученное ЭВВ в количестве 170 грамм помещалось в оболочку в виде пластиковой трубки с внутренним диаметром 36 мм и толщиной стенки 1,8 мм. Предварительно в стенке оболочки подготавливались два соосных отверстия диаметром 4,5 мм на расстоянии $l = 50$ мм от нижней части заряда. В эти отверстия заводился разрывной датчик из тонкой алюминиевой фольги шириной 4 мм.

Основываясь на методике, предложенной Хотиным В. Г. [7] заряд размещался между полюсами электромагнита в постоянном магнитном поле с индукцией $B = 0,21$ Тл поверх «П»-образного датчика. «П»-образный датчик представлял собой плоскую алюминиевую фольгу толщиной 0,12 мм и шириной 3 мм в форме буквы «П», залитую в предварительно вакуумированный парафин и приклеенную к картонной базе. Горизонтальная площадка, длиной $L = 5,5$ мм, располагалась перпендикулярно оси заряда и служила рабочей поверхностью датчика на границе «ЭНА – парафин». Разрывной датчик в последствии запаивался с «П»-образным датчиком к коаксиальному кабелю. Сигналы с датчиков передавались на осциллограф Rigol DS4024 и регистрировались в виде ЭДС (E, В). Общая схема установки заряда показана на рисунке 1.



1 - Полюса магнита; 2 - Инициатор; 3 - Заряд; 4 - «П»-образный датчик; 5 - Рабочая поверхность «П»-образного датчика; 6 - Дополнительный датчик для измерения скорости детонации (опционально).

Рис.1. Схема установки заряда

Инициатор представлял собой пенталит массой 10 г и каплю азиды свинца массой 0,5 г. Инициатор был выполнен в форме «линзы» для выравнивания фронта детонационной волны.

Согласно исследованиям Хотина В. Г. [7] время, в течение которого может проводиться исследование массовой скорости определяется характером деформации датчика в детонационной волне. Исходя из этого для расчёта массовой скорости (u , м/с) будут действительны следующие выражения [8]:

$$U = \frac{E}{B \cdot L}, (1)$$

где E – ЭДС, В; B – магнитная индукция, Тл; U – скорость движения проводника, м/с; L – длина проводника, м.

$$u = 164,58 + 1,32 \cdot U - 3,85 \cdot 10^{-4} \cdot U^2 + 5,49 \cdot 10^{-8} \cdot U^3, (2)$$

где u – массовая скорость продуктов взрыва, м/с; U – скорость движения проводника, м/с.

По полученным значениям строились графики зависимости скорости движения продуктов взрыва (u) от скорости перемещения границы раздела (U).

Скорость детонации (D , м/с) определялась исходя из разницы во времени откликов (t , с) разрывного и «П»-образного датчика по выражению (3):

$$D = \frac{l}{t}, (3)$$

где D – скорость детонации, м/с; l – расстояние между датчиками, м; t – время между сигналами датчиков, с.

Максимальное давление взрыва ($P_{\text{макс.}}$, ГПа) рассчитывалось согласно законам сохранения исходя из плотности состава ВВ и полученных значений D и u .

Результаты и обсуждения

Для исследуемого состава ЭНА было проведено три испытания. Типовая осциллограмма записи ЭДС во времени представлена на рисунке 2.



Рис. 2. Типовая осциллограмма записи ЭДС электромагнитным методом

Первый пик соответствует сигналу рвущегося датчика, второй пик – сигнал «П»-образного датчика. Обработка полученных сигналов с осциллографа по формулам (1) – (3), их последующее усреднение позволили получить следующие значения для исследуемого состава представленные в таблице 2.

Таблица 2 – полученные детонационные характеристики состава ЭНА

D , км/с	$P_{\text{макс.}}$, ГПа	$u_{\text{макс.}}$, км/с
5,76	9,87	1,55

Полученные значения скорости детонации, представленные в таблице 2, указывают на достоверность получаемых данных, поскольку полигонные исследования аналогичных оболочных ПЭВВ имеют схожие показатели скорости детонации 5,5 – 6 км/с при таком же диаметре заряда.

На рисунках 3 а), б), в) представлены графики зависимости скорости движения продуктов взрыва (u) от скорости перемещения границы раздела (U) в каждом из трех испытаний. На рисунке 3 г) эти графики построены в единой системе координат.

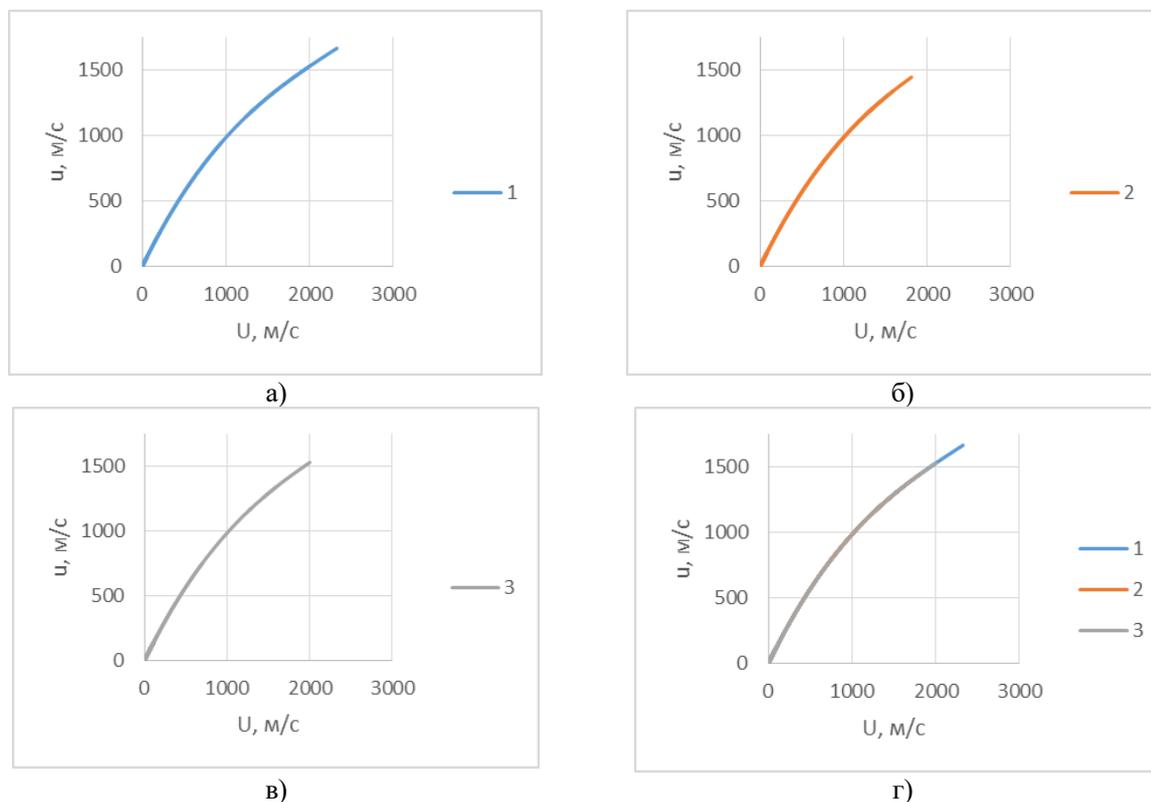


Рис. 3. Зависимости скорости движения продуктов взрыва и от скорости перемещения границы раздела U

По рисунку 3 г) видно, что зависимости воспроизводятся в рамках одной кривой и совпадают по профилю, что показывает воспроизводимость и достоверность проводимых опытов.

Заключение

В результате работы определены детонационные характеристики ЭНА электромагнитным методом. Происходила полная устойчивая детонация всего заряда несмотря на небольшой диаметр и массу, которая подтвердилась значением скорости детонации. Получены и воспроизведены в рамках проведенной серии опытов значения максимального давления взрыва и зависимости массовой скорости движения продуктов взрыва.

Таким образом показано, что электромагнитный метод определения детонационных характеристик является применимым для эмульсионных взрывчатых веществ, представленных подклассом патронированных эмульсионных составов для подземного заряжания.

Список литературы

1. Зимин, А. С. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества разработки АО «ГОСНИИ «Кристалл» / А. С. Зимин, В. А. Соснин, В. Н. Корунин // Взрывное дело. – 2023. – № 140-97. – с. 9 – 18. – DOI 10.18698/0372-7009-2023-9-1. – EDN XGMWEI.
2. Карabanов, И. С. Совершенствование рецептов эмульсионных взрывчатых веществ для подземных

взрывных работ / И. С. Карabanов, И. А. Добрынин // Взрывное дело. – 2023. – № 140-97. – с. 36 – 48. – DOI 10.18698/0372-7009-2023-9-3. – EDN KEKLBG.

3. С. А. Горинов Инициирование и детонация эмульсионных взрывчатых веществ. – Йошкар-Ола: Стринг, 2020. – 214 с.

4. Зайцев В. М., Похил П. Ф., Шведов К. К. Электромагнитный метод измерения скорости продуктов взрыва // Доклады АН СССР, – 1960. – с. 1339 – 1340.

5. Дремин А. Н., Шведов К. К., Веретенников В. А. Исследование детонации аммонита ПЖВ-20 и некоторых других ВВ // Взрывное дело. – 1963. – № 52/9. – с. 10 – 25.

6. Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С., Шведов К. К. Детонационные волны в конденсированных средах. – М.: Издательство «Наука», 1970. – 164 с.

7. Хотин В. Г., Пономарев В. А., Мясников К. Б. О вычислении параметров ударных волн в инертных средах, граничащих с зарядом смесового взрывчатого вещества // Вопросы теории взрывчатых веществ: труды института. Выпуск 83-й. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974. – с. 161 – 165.

8. Хотин В. Г., Пономарев В. А., Ахачинский А. В., Бачурин С. П., Козлов А. И. Определение параметров детонационных и ударных волн электромагнитным методом: учеб. пособие. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980. – 20 с.

УДК 662.24

Терентьева А.А., Панфилов С.Ю., Мельников Н.О., Акинин Н.И., Михеев Д.И., Гаджиев Г.Г.

Получение и свойства промышленных взрывчатых веществ на основе утилизируемых эмульсионных полуфабрикатов

Терентьева Алина Александровна – студент магистратуры группы МИ-12 кафедры ТСБ; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.
lina.terenteva.01@mail.ru

Панфилов Сергей Юрьевич – главный инженер ООО «АЗОТТЕХ», Россия, 121059, Бережковская набережная, д.16а, стр. 2, 2 этаж.

Мельников Никита Олегович – к.т.н., доцент, доцент кафедры ТСБ;

Акинин Николай Иванович – д.т.н., профессор, доцент кафедры ТСБ;

Михеев Денис Иголеви́ч – к.т.н., доцент кафедры ТСБ;

Гаджиев Гарун Гамзатович – к.т.н., доцент кафедры ТСБ;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

Регенерация некондиционных эмульсионных полуфабрикатов промышленных взрывчатых веществ в исходные продукты для повторного их использования имеет не только научно-технический интерес, но и большое экономическое и экологическое значение. Работа направлена на разработку опытно-промышленной технологии утилизации отходов эмульсионных производств для вторичного использования регенератов в производстве и исследование свойств полученных образцов.

Ключевые слова: промышленные эмульсионные взрывчатые вещества, энергоёмкие эмульсии, регенерация некондиционных эмульсий, деэмульгирование, детонационные характеристики.

Production and properties of industrial explosives based on recyclable emulsion semi-finished products

Terentyeva A.A.¹, Panfilov S.Yu.², Melnikov N.O.¹, Akinin N.I.¹, Mikheev D.I.¹, Gadzhiev G.G.¹

¹D. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

²AZOTTECH LLC

The regeneration of substandard emulsion semi-finished industrial explosives into starting products for reuse is not only of scientific and technical interest, but also of great economic and environmental importance. The work is aimed at the development of pilot industrial technology for the disposal of emulsion production waste for the secondary use of regenerates in production and the study of the properties of the obtained samples.

Keywords: industrial emulsion explosives, energy-intensive emulsions, regeneration of substandard emulsions, demulsification, detonation characteristics.

Введение

Работа направлена на совершенствование технологий производства и применения в горной промышленности энергоёмких эмульсий на основе концентрированных растворов неорганических солей (нитратов), представляющих собой дисперсии второго рода типа «Вода-в-Масле». Такие эмульсии представляют собой особый класс промышленных эмульсионных ВВ (ПЭВВ), нашедших широкое распространение в производстве взрывных работ для добычи полезных ископаемых и других материалов. По своей энергетике ПЭВВ сопоставимы с традиционными для горного дела промышленными тротилсодержащими ВВ, но превосходят последние по безопасности, в силу низкой чувствительности к механическим воздействиям, и стоимости сырья.

Потенциально некондиционные эмульсионные остатки (отходы) могут быть регенерированы в кондиционное ПЭВВ через стадию извлечения исходных компонентов: раствора неорганических нитратов – «Воды» и смеси нефтепродуктов – «Масла» (далее регенератов), их очистке и последующим возвращением в технологический

процесс получения энергоёмкой эмульсии. Таким образом, вторичная переработка регенератов может либо полностью исключить, либо значительно сократить образование отходов в производстве ПЭВВ.

Ранее в работах [1, 2, 3, 4] был разработан химический метод разрушения некондиционной эмульсии типа «Березит» марки СБ1 в лабораторных условиях и оценены свойства эмульсий полученных с применением регенератов. Химический способ контролируемого разрушения эмульсии представляет собой смешение эмульсионной матрицы с веществом деэмульгатором в необходимой пропорции и дальнейшем выдерживании полученной смеси до полного разрушения эмульсионной матрицы, то есть разделения на фазы. Разработан лабораторный способ разделения и извлечения регенератов из эмульсионной системы «Вода-в-Масле». В лабораторных условиях была получена эмульсионная матрица «Березит» марки СБ1 с замещением как части сырьевых компонентов (раствора окислителя и/или смеси нефтепродуктов) регенератами от некондиционных эмульсий, так и полностью. Проведено сравнение качественных характеристик с

контрольной эмульсионной матрицей «Березит» СБ1, полученной в лабораторных условиях и установлено, что добавление сразу двух типов регенератов не сильно влияет на качественные характеристики эмульсионной матрицы в сравнении с контрольным образцом. В ходе выполнения работ для проведения экспериментальных исследований по разделению некондиционной эмульсии на регенераты была разработана схема лабораторной установки.

Целью настоящей работы является разработка схемы технологии промышленной переработки некондиционной эмульсионной матрицы (полуфабриката), представляющего собой основу ПЭВВ, посредством получения регенератов, пригодных для вторичного использования в технологии производства ПЭВВ, а также исследования детонационных характеристик.

Практическая часть

Для разработки технологии промышленной переработки некондиционной эмульсии была разработана новая принципиальная схема отличающаяся от лабораторной. Схема представлена на рис.1. Принципиальная схема рассчитана на применение в качестве деэмульгатора только изопропилового спирта.

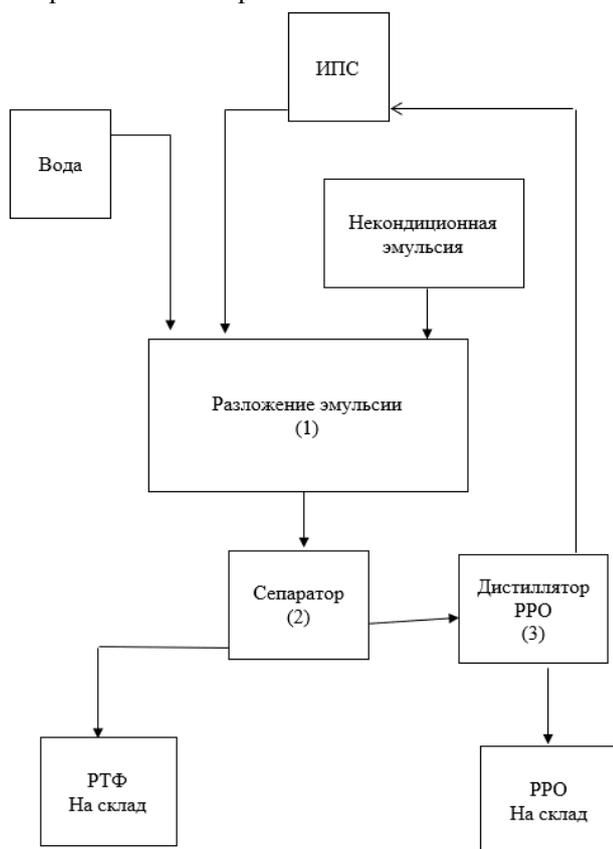


Рис. 1. Схема опытной технологии переработки некондиционного эмульсионного полуфабриката

Технологический процесс переработки некондиционной эмульсии состоит из следующих этапов:

- приготовления раствора деэмульгатора (ДЭ);

- загрузка некондиционной эмульсии;
- деэмульгирование;
- разделение образовавшихся фаз регенерата раствора окислителя (РРО) и регенерата топливной фазы (РТФ);
- очистка РРО от ИПС;
- фасовка РРО и РТФ.

Приготовление раствора деэмульгатора производится в аппарате деэмульгирования (1). Аппарат оснащен перемешивающими устройствами турбинного типа и внутренним змеевиком. Аппарат должен быть герметичным.

В начале процесса приготовления раствора деэмульгатора, в аппарат растворения заливается расчетное количество горячей воды. Расход воды контролируется расходомером, установленным на трубопроводе подачи горячей воды в диссольтвер.

Из бочек ИПС перекачивается бочковым насосом в аппарат деэмульгирования. Расход ИПС контролируется расходомером.

Уровень жидкой фазы в аппарате деэмульгирования измеряется уровнемером. По окончании процесса дозирования порции ИПС, в аппарат деэмульгирования, включается в работу мешалка и загружается расчетное количество некондиционной эмульсии.

Твердая некондиционная эмульсия должна пройти предварительное измельчение в специальном устройстве.

Дозирование твердой некондиционной эмульсии осуществляется путем загрузки её в приемный бункер и последующим включением в работу шнекового транспортера.

Дозирование жидкой некондиционной эмульсии осуществляется посредством насоса через трубопровод из емкости, в которой хранится эмульсия. При повышении значения уровня в диссольтвере до 80 % выполняется автоматическое отключение шнекового транспортера или насоса.

Процесс деэмульгирования протекает в течение 6-12 часов (определяется опытным путем) при постоянно работающей мешалке, для поддержания концентрационного и температурного фона по всему объему раствора.

Температура жидкой фазы в диссольтвере контролируется термопреобразователями и поддерживается в диапазоне +50...+60 °С.

По завершению процесса деэмульгирования смесь РРО, ИПС и РТФ перекачивается центробежным насосом в сепаратор для отделения РО с ИПС от масляной фазы.

Фаза РРО с ИПС поступает из сепаратора в испаритель для отделения ИПС. В испарителе происходит отгонка ИПС в Конденсатор-холодильник. Температура жидкой фазы контролируется термопреобразователем, и поддерживается в диапазоне +85...+90 °С. Полученный дистиллят ИПС поступает в емкость хранения для последующего использования. Процесс отгонки завершается, когда концентрация ИПС, определяемая газоанализатором снижается до 0 %.

Подача очищенного РРО в емкость хранения осуществляется насосом. РТФ поступает из сепаратора в ёмкость хранения РТФ.

Экспериментальная часть

По разработанной опытно-промышленной технологии было проведено деэмульгирование

эмульсионной матрицы «Березит®» марки СБ1 и выделены регенераты раствора окислителя и топливной фазы. На их основе была получена новая эмульсионная матрица и исследованы её свойства.

В таблице 1 представлены значения контролируемых параметров эмульсии исходной и на основе регенератов.

Таблица 1. Свойства эмульсионной матрицы

Образец	Кол-во регенерата РО, масс. %	Кол-во регенерата ТФ, масс. %	Вязкость, сП	Электро-емкость, пФ	Размер частиц, мкм	Плотность, г/см ³
Контрольная эмульсия	0	0	25300	137	10	1,315
Эмульсия из регенератов	100	100	26500	145	12	1,321

Свойства полученной эмульсии с применением регенератов соответствует требованиям нормативных документов на эмульсионную матрицу «Березит®» марки СБ1.

Для сравнительных исследований детонационных параметров были приготовлены образцы ПЭВВ «Березит® Э-100» и разработана методика их оценки электромагнитным методом.

Проведены испытания зарядов массой 150 г в полимерной оболочке диаметром 45 мм ПЭВВ «Березит®» марки Э-100, полученных из реактивов и из регенератов. Скорость детонации составила 5,3 км/с, что соответствует данным, представленным в нормативных документах для ПЭВВ, производимых в заводских условиях.

Заключение

Разработана схема опытной технологии промышленной переработки некондиционного эмульсионного полуфабриката, представляющего собой основу ПЭВВ. Подготовлены основные технические решения, описаны основные технологические операции, разработана технологическая схема с основным оборудованием. Проведен сравнительный анализ свойств и детонационных параметров образцов, полученных на основе регенератов и исходной контрольной эмульсии. Планируется провести сравнительный

анализ профилей детонационных волн ПЭВВ, полученных из регенератов, для подтверждения сохранения динамики процесса детонации.

Список литературы

1. Панфилов С.Ю., Султанов Е.В., Булушев Д.А., Мельников Н.О., Акинин Н.И. Пути решения проблемы утилизации эмульсии // Взрывное дело. 2023. № 140-97. С. 49-62.
2. Степанов М.Е., Султанов Е.В., Булушев Д.А., Мельников Н.О., Панфилов С.Ю. О разработке способа утилизации полуфабрикатов промышленных эмульсионных взрывчатых веществ // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 10 (272). С. 86-89.
3. Панфилов С.Ю., Дудник Г.А., Султанов Е.В., Булушев Д.А., Мельников Н.О., Акинин Н.И. Разработка способа переработки эмульсионного полуфабриката промышленных эмульсионных взрывчатых веществ // Химическая промышленность сегодня. 2024. № 1. С. 13-17.
4. Панфилов С.Ю., Дудник Г.А., Тихонов В.А., Назаров С.С., Мельников Н.О., Акинин Н.И. Разработка технологии регенерации некондиционных эмульсионных полуфабрикатов промышленных взрывчатых веществ // Горная промышленность. 2024. №2. С. 57-62.

УДК 614.835

Бредихина К.А., Лукашова Д.Н., Райкова В.М., Шушпанов А.Н.

Исследование влияния состава смеси углеводородов на температуру вспышки

Бредихина Кристина Алексеевна – магистрант 1 года обучения инженерного химико-технологического факультета, e-mail: christinabredikhina@gmail.com;

Лукашова Дарья Николаевна – магистрант 2 года обучения инженерного химико-технологического факультета, e-mail: dashalukashovaa@yandex.ru;

Райкова Влада Мирославовна – доцент, канд. техн. наук, доцент кафедры техносферной безопасности;

Шушпанов Александр Николаевич – канд. техн. наук, доцент кафедры техносферной безопасности.

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

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

Температура вспышки является одним из основных показателей пожаровзрывоопасности жидких углеводородов и их смесей. В статье приведены результаты экспериментального измерения и расчета температуры вспышки бинарных смесей углеводородов: гептан-октан и гексан-толуол. Показано, что метод расчета температуры вспышки смесей, приведенный в ГОСТе 12.1.044-89, применим только для идеальных растворов, таких как смеси октана с гептаном.

Ключевые слова: пожаровзрывоопасность, температура вспышки, давление насыщенного пара, углеводороды.

Investigation of effect hydrocarbons mixture composition on flash points

Bredikhina K.A., Lukashova D.N., Raikova V.M., Shushpanov A.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The flash point is one of the main indicators of the fire and explosion hazard of liquid hydrocarbons and their mixtures.

The paper presents the results of experimental measurement and calculation of the flash point of binary mixtures of hydrocarbons: heptane-octane and hexane-toluene. It is shown that the method for calculating the flash point of mixtures given in GOST 12.1.044-89 is applicable only for ideal solutions, such as mixtures of octane with heptane.

Keywords: fire and explosion hazard, flash point, saturated vapor pressure, hydrocarbons

Введение

Смеси жидких углеводородов применяются в основном в качестве топлива, но значительная часть используется в химическом, нефтехимическом и других производствах. Все технологические процессы

с участием углеводородов, а также их транспортировка и хранение являются потенциально пожаровзрывоопасными. Для таких процессов характерно испарение, которое способствует образованию паровоздушного облака – основного фактора опасности. Важно знать как физико-химические свойства, так и пожаровзрывоопасные показатели углеводородов и их смесей, чтобы минимизировать возможные последствия аварий на производстве.

Один из основных показателей пожароопасности жидких углеводородов – температура вспышки. Этот показатель необходим как критерий для классификации воспламеняющихся жидкостей на легковоспламеняющиеся и горючие, для определения категорий помещений и зданий по взрывопожарной опасности, а также для разработки мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности технологических процессов [1].

Для многих индивидуальных жидких углеводородов экспериментально измерена температура вспышки в закрытом тигле, эти данные приведены в справочной литературе [2–4]. Для смесей

углеводородов имеется крайне мало экспериментальных значений показателей пожароопасности, в том числе температуры вспышки.

Температура вспышки жидкого горючего вещества или смеси определяется величиной давления насыщенного пара. Давление насыщенного пара – это давление, при котором паровая фаза вещества находится в состоянии равновесия с его жидкой фазой при определенной температуре. С ростом температуры жидкости давление насыщенного пара растет. Для практических расчетов давления насыщенного пара применяется уравнение Антуана:

$$\log P = A - \frac{B}{t + C_A} \quad (1)$$

где t – температура, °C; A , B и C_A – постоянные Антуана.

Для идеальных растворов, согласно закону Рауля, парциальное давление компонента раствора пропорционально его концентрации, тогда общее давление бинарной смеси можно рассчитать по уравнению:

$$P_{см}(t_{см}) = P_1(t_{см}) \cdot x + P_2(t_{см}) \cdot (1 - x)$$

где x – мольная доля 1-го компонента в смеси; P_1 , P_2 – парциальное давление компонентов смеси.

Для неидеальных растворов наблюдается отклонение от закона Рауля. Неидеальность растворов учитывается путем введения в уравнение (1) коэффициентов активности. Чем больше отклонение от закона Рауля, тем больше вероятность

появления экстремума на зависимости давления насыщенного пара от состава смеси.

В данной статье на примере бинарных смесей на основе алканов было исследовано влияния строения углеводородов на зависимость температуры вспышки от состава смеси и проведено сравнение экспериментальных данных с результатами расчета.

Характеристика углеводородов

На рис. 1 в координатах $\log P_n - 1/T$ приведены зависимости давления насыщенного пара от температуры для н-гексана, н-гептана, октана и толуола, рассчитанные по уравнению Антуана. Все они описываются линейными функциями. При одинаковой температуре давление насыщенного пара алканов увеличивается с уменьшением числа атомов углерода в молекуле (от октана до гексана). Толуол занимает промежуточное положение между гептаном и октаном.

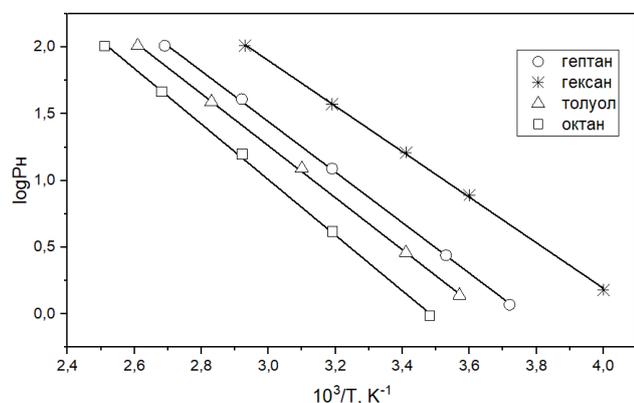


Рис.1. Зависимость давления насыщенного пара от температуры ($\log P_n - 1/T$) для гексана, гептана, октана и толуола.

Все изученные углеводороды относятся к легковоспламеняющимся жидкостям. В табл.1 представлены значения температуры вспышки в закрытом тигле ($t_{всп}$), взятые из различных источников. Температура вспышки алканов возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Толуол занимает промежуточное положение между гептаном и октаном. Следует отметить значительный разброс значений $t_{всп}$: гексан, гептан, толуол – 3 °С и октан – 1,5 °С.

Таблица 1. Температура вспышки в закрытом тигле углеводородов

углеводород	Брутто-формула	$t_{всп}, ^\circ\text{C}$			
		[2]	[3]	[4]	[5]
гексан	C_6H_{14}	-23	-22	-20	
гептан	C_7H_{16}	-4	-7	-4	-5
октан	C_8H_{18}	14	13	13	14,5
толуол	C_7H_8	7	4	4	

Экспериментальная часть

Исследовали зависимость температуры вспышки в закрытом тигле от состава смеси гексана с толуолом.

Опыты проводили на лабораторной установке по определению температуры вспышки в закрытом тигле согласно ГОСТу 12.1.044-89 [1]. Установка для проведения эксперимента включает следующие элементы: термометр со шкалой 1 °С (от -35 °С до +75 °С), тигель, крышку с поворотным механизмом (рукоятка), мешалкой и фитилем.

Для проведения опытов приготавливали смеси гексана с толуолом с заданными мольными концентрациями, переведенными в массовые проценты. Измерение массы компонентов производилось на аналитических весах с последующим соединением компонентов в колбе с пробкой. В течение 30 минут осуществлялось перемешивание раствора при помощи магнитной мешалки. Приготовленный раствор в колбе помещали в морозильную камеру и охлаждали до требуемой температуры. Дальнейшие этапы проведения эксперимента осуществлялись под вытяжным шкафом. Охлажденную смесь помещали в сухой тигель до риски. Устанавливали крышку с мешалкой и термометром. Фиксировали температуру смеси. С помощью розжига зажигался фитиль и осуществлялся поворот крышки рукояткой для открытия отверстия. В момент открытия отверстия, фитиль вводился в паровоздушную фазу внутри тигля на 1 с. Испытания на вспышку проводились каждый 1 °С. За температуру вспышки принимали температуру на термометре в момент первого появления пламени над поверхностью жидкости.

Перед исследованием смесей были проведены измерения температуры вспышки гексана и толуола (по три опыта в разное время). Для гексана температура вспышки составила -23 ± 1 °С, для толуола 8 ± 1 °С. Для каждого состава смеси проводили по 2 опыта, в случае значительного отклонения проводили третий опыт. Средняя погрешность измерения составила 1 °С. Результаты опытов представлены на рис. 2 в координатах температура вспышки – содержание гексана (мольные доли). На полученной кривой наблюдается минимум примерно при мольной доле 0,3 гексана в смеси.

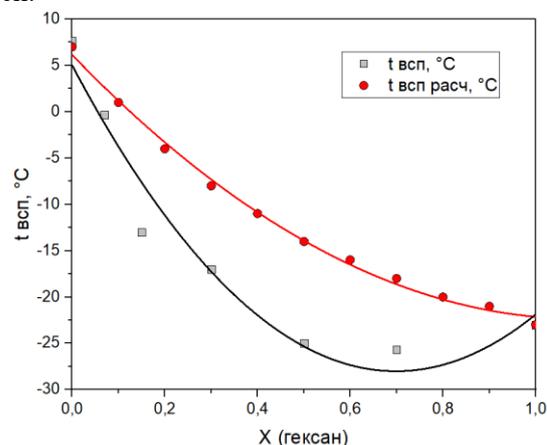


Рис. 2. Сравнение экспериментальной зависимости температуры вспышки от мольной доли гексана в смеси с толуолом с результатами расчета по уравнению (2)

Расчетная часть

В ГОСТе 12.1.044-89 [1] приведено уравнение для расчета температуры вспышки в закрытом тигле смесей горючих жидкостей, основанный на зависимости давления насыщенных паров от температуры в форме Антуана:

$$\sum_{i=1}^k \left[\frac{x_i 10^{a_i} (1642 - \theta_i)}{1642 - \theta_{смi}} \right] = 1 \quad (2)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента смеси; $\theta_i = t_{вспi} + C_{Ai}$; $\theta_{смi} = t_{всп.см} + C_{Ai}$; B_i , C_{Ai} – константы Антуана для i -го компонента смеси.

Этот метод расчета основан на предположении, что смесь жидкостей подчиняется закону Рауля и для неё справедливо уравнение (1).

Результаты расчета температуры вспышки смеси гексана с толуолом сопоставлены с экспериментальными данными на рис.2 Расчетная зависимость температуры вспышки от состава смеси монотонно убывает при увеличении содержания гексана и лежит выше экспериментальных данных. С помощью уравнения (2) был проведен расчет температуры вспышки по уравнению (2) для смеси октана с гептаном и сопоставлен с экспериментальными данными, приведенными в статье [5].

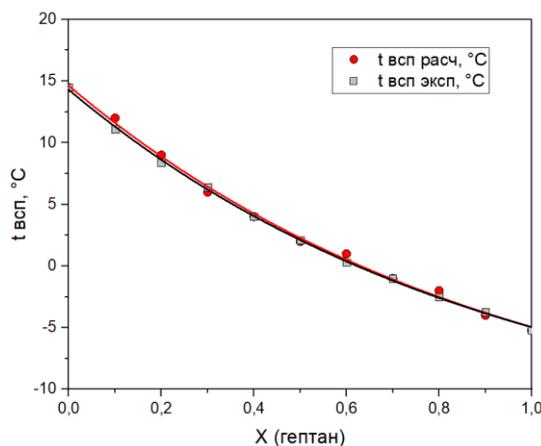


Рис. 3. Сравнение расчетной зависимости температуры вспышки от мольной доли гептана в смеси с октаном с экспериментальными данными [5]

Расчетная зависимость температуры вспышки от содержания гептана в смеси хорошо согласуются с результатами опыта.

Выводы

1. Экспериментально измерена температура вспышки смесей гексана с толуолом и получена зависимость температуры вспышки от состава смеси, на которой наблюдается минимум при содержании 0,3 мольной доли гексана. Расчет температуры вспышки смесей через давление насыщенного пара компонентов по методу ГОСТа 12.1.044-89 дает более высокие значения и минимума на зависимости температуры вспышки от состава смеси не наблюдается.

2. Для смеси гептана с октаном результаты расчета температуры вспышки через давление насыщенного пара компонентов по методу ГОСТ 12.1.044-89 хорошо согласуется с экспериментальными данными [5].

3. Можно заключить, что метод расчета температуры вспышки смесей горючих жидкостей, приведенный в ГОСТ 12.1.044-89 применим только для идеальных растворов, которые подчиняются закону Рауля, например, как смеси октана с гептаном. Для неидеальных растворов, таких как смесь гексана с толуолом, наблюдается отклонение от закона Рауля и появление экстремума на зависимости давления насыщенного пара от состава смеси.

Коллектив авторов крайне признателен к.х.н., доценту кафедры ХТОСА РХТУ им. Д.И. Менделеева Н.В. Юдину и инженеру-исследователю ИОХ им. Н.Д. Зелинского В.В. Ильюшенко за помощь с экспериментальными материалами.

Список литературы

- ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200160696> (дата обращения 13.05.2024).
- Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: в 2 томах. – М.: ассоциация «Пожнаука». Т. 1. – 2004. – 713 с. Т. 2. – 2004. – 774 с.
- Международные химические карточки безопасности (ICSC). [Электронный ресурс]: <https://www.ilo.org> (дата обращения 13.05.2024).
- Бедрик Б.Г., Чулков П.В., Калашников С.И. Растворители и составы для очистки машин и механизмов: Справ. Изд. – М: Химия, 1989. – 176 с.
- H.J. Liaw, V. Gerbaud, Y.-H. Li, Prediction of miscible mixtures flash point from UNIFAC group contribution methods, Fluid Phase Equilib 300, 2011. – P. 70 - 82.

УДК 678.074

Тихонова Д.А., Кондакова Н.Н.

Фазовая устойчивость связующих на основе бутадиен-нитрильного каучука

Тихонова Дарья Алексеевна – студент 5-го года обучения кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; 181308@muctr.ru

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, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены вопросы фазовой устойчивости связующих на основе бутадиен-нитрильного каучука и смешанного нитроэфирного пластификатора. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что при пониженных температурах составы связующих, содержащие более 80 масс. % нитроэфира, становятся термодинамически неустойчивыми. Происходит выделение аморфной фазы обогащенной пластификатором. Введение небольшого количества трибутилфосфата (ТБФ) повышает фазовую устойчивость связующего. В тоже время введение 6% ТБФ в состав нитроэфира увеличивает миграцию пластификатора в теплозащитное покрытие, изготовленное из полиуретана ДИЕНУР-Т18.

Ключевые слова: фазовая устойчивость, бутадиен-нитрильные каучуки, трибутилфосфат

Phase stability of binders based on nitrile butadiene rubber

Tihonova D.A.¹, Kondakova N.N.¹

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

The article discusses the issues of phase stability of binders based on nitrile butadiene rubber and a mixed nitroether plasticizer. Using differential scanning calorimetry, it was shown that at low temperatures, binder compositions containing more than 80 wt. % nitroether, become thermodynamically unstable. An amorphous phase enriched with a plasticizer is released. The introduction of a small amount of tributyl phosphate (TBP) increases the phase stability of the binder. At the same time, the introduction of 6% TBP into the nitroester composition increases the migration of the plasticizer into the heat-protective coating made from DIENUR-T18 polyurethane.

Key words: phase stability, nitrile butadiene rubbers, tributyl phosphate

Введение

Содержание пластификатора в высоконаполненных энергетических материалах на основе бутадиен-нитрильного каучука может достигать более 80 масс. %. В работе [1] показано, что при таком содержании пластификатора запас термодинамической устойчивости ($\Delta\mu_1$) полимерного связующего близко к нулю. В этих условиях обеспечение фазовой устойчивости составов приобретает первостепенное значение. В работе [2], было показано, что совместимость бутадиен-нитрильных каучуков с пластификаторами сильно зависит от их молекулярно-массовых характеристик. Это приводит к необходимости проводить оценку термодинамической совместимости пластификаторов с каучуками в зависимости от изменения технологии их получения.

В настоящей работе изучали влияние дополнительного пластификатора трибутилфосфата на фазовую устойчивость модельных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и смешанного нитроэфирного пластификатора, а также влияние трибутилфосфата на процесс набухания полиуретана в смешанном нитроэфире.

Экспериментальная часть

Объектами исследования в работе явились:

- бутадиен-нитрильный каучук СКН-4045 – сополимер нитрила акриловой кислоты (36-40 %) и бутадиена -1,3, полученный способом эмульсионной полимеризации, с использованием в качестве

эмульгатора мыл жирных кислот растительного происхождения по экологически чистой технологии, Производитель ОАО «Красноярский завод синтетического каучука»

- ДИЕНУР-Т18 – отвержденный триэноламином уретановый каучук на основе диенового каучука и толуилендиизоцианата;

- смешанной пластификатор (НЭ) – смесь динитрат диэтиленгликоля (ДНДЭГ) и динитрат триэтиленгликоля (ДНТЭГ);

- трибутилфосфат (ТБФ), молекулярная масса 266; плотность 0,973г/см³;

пластифицированные композиции, содержащие смешанной пластификатор НЭ и дополнительный пластификатор ТБФ, были изготовлены прямым смешением компонентов.

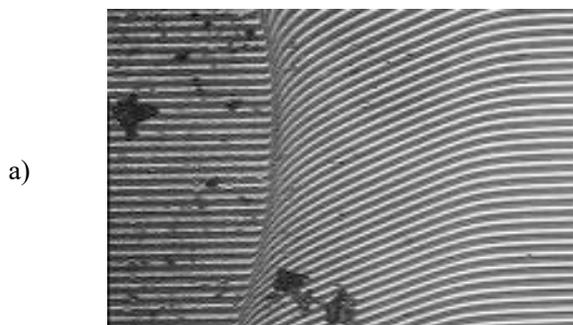
Интерференционный микрометод [3] использовали для оценки совместимости каучука СКН-4045 с пластификаторами при комнатной температуре.

Для исследования фазовой устойчивости пластифицированных композиций при низких температурах был использован метод ДСК. Измерения проводили с помощью калориметра DSC-822^е фирмы «Mettler-Toledo» в температурном диапазоне от -120 до 25°С.

Для оценки степени миграции пластификаторов в теплозащитное покрытие был использован метод набухания.

Результаты исследований

Ранее в работах кафедры [1,2,4] было показано, что бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40 АМН при комнатной температуре неограниченно совместим со смесевым нитроэфирным пластификатором, однако при отрицательных температурах составы, содержащие более 70 масс.% пластификатора теряют фазовую устойчивость и распадаются на две аморфных



б)

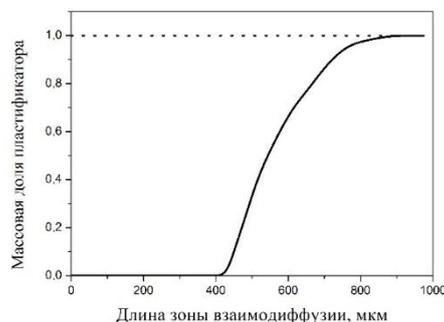


Рис.1 Интерферограмма зоны взаимодиффузии каучука SKN-4045 и нитроэфирного пластификатора (а) и профиль распределения концентрации пластификатора по длине зоны взаимодиффузии (б)

Интерферограмма имеет вид характерный для полностью совместимых систем. Интерференционные линии плавно и монотонно переходят из каучука в пластификатор. Концентрация пластификатора в зоне взаимодиффузии при этом изменяется от нуля до единицы. Аналогичный вид имеют интерферограммы системы SKN-4045 – ТБФ.

Исследования фазовой устойчивости связующего на основе каучука SKN-4045 и нитроэфирного смесового пластификатора при отрицательных температурах было проведено методом ДСК. На рисунке 2 приведены термограммы каучука SKN-4045 и пластификаторов, входящих в состав связующего. В таблице 1 приведены характеристики релаксационных переходов.

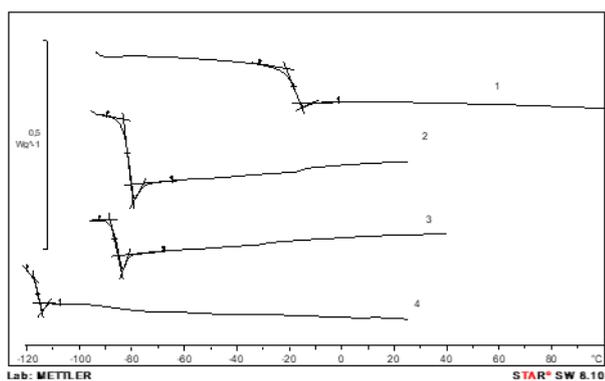


Рис.2. ДСК термограммы каучука SKN-4045(1), нитроэфирного пластификатора (2), дополнительного пластификатора ТБФ (4) и смеси НЭ +6%ТБФ (3)

Каучук SKN-4045 имеет достаточно высокую температуру стеклования (-19°C) и для обеспечения необходимого уровня реологических свойств в него вводят до 86 масс.% смесового пластификатора НЭ, температура стеклования которого -82°C . Введение дополнительного пластификатора ТБФ ($T_g = -116^{\circ}\text{C}$)

фазы. При этом в совместных работах кафедры и ФГУП «ФЦДТ «Союз» было показано, что введение дополнительного пластификатора ТБФ позволяет предотвратить фазовый распад связующего при отрицательных температурах.

На рисунке 1 представлены результаты исследования термодинамической совместимости каучука SKN-4045 с нитроэфирным пластификатором при комнатной температуре.

позволяет еще больше снизить температуру стеклования пластифицирующей смеси.

Таблица 1. Характеристики релаксационных переходов

Вещество	$T_g, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж/г}\cdot\text{K}$
SKN-4045	-19	0,54
НЭ	-82	0,944
НЭ+6%ТБФ	-86	1,035
ТБФ	-116	0,362

На рисунке 3 приведены термограммы композиций на основе каучука SKN-4045, содержащих 86% масс. смесового НЭ и дополнительного ТБФ пластификаторов в количестве:

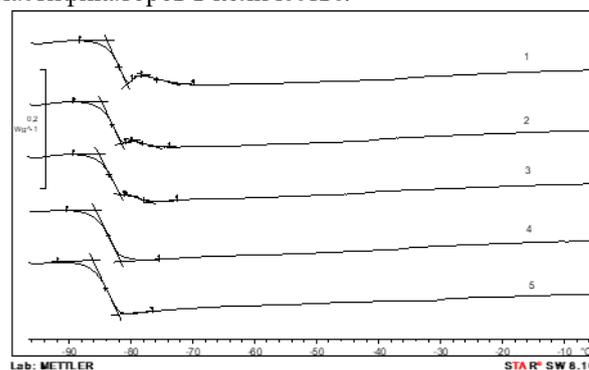


Рис. 3. ДСК термограммы композиций на основе каучука SKN-4045, содержащих 86% смесового пластификатора и дополнительный пластификатор ТБФ в количестве:

1 - 0; 2 - 4; 3 - 6; 4 - 8; 5 - 10 масс. % ТБФ

На термограмме каучука SKN-4045 и пластификатора НЭ, взятых в массовом соотношении 14/86, (кривая 1) присутствуют две области стеклования, что свидетельствует о фазовом разделении на две аморфных фазы. Низкотемпературная фаза обогащена пластификатором и имеет температуру стеклования

такую же, как у смесового пластификатора -82°C . Вторая фаза представляет собой пластифицированный

полимер. Характеристики стеклования исследованных композиций приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики релаксационных переходов в пластифицированных композициях

Содержание ТБФ, %	Первое стеклование		Второе стеклование	
	$T_{c1}, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж/г}\cdot\text{К}$	$T_{c2}, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж/г}\cdot\text{К}$
0	-82	0,875	-76	0,161
4	-83	0,826	-78	0,122
6	-84	0,813	-78	0,139
8	-84	1,031	—	—
10	-84	1,084	—	—

В работе [4] было показано, что нежелательное явление фазового распада может быть устранено введением в состав дополнительного пластификатора трибутилфосфата, который хорошо совмещается, как с полимером, так и пластификатором. На рисунке 3 термограммы 2 – 5 соответствуют связующим, содержащим от 2 до 10 масс% ТБФ, введенным за счет нитроэфир. Видно, что при добавлении 8% ТБФ на термограммах исчезает второе стеклование, что позволяет сделать вывод, что композиция становится однофазной. Таким образом, добавление ТБФ в количестве 8-10 масс% повышает фазовую устойчивость состава за счет снижения содержания нитроэфир.

При большом содержании пластификатора в энергонасыщенном материале возрастает вероятность его миграции в теплозащитное покрытие (ТЗП). Этому явлению способствует пониженная фазовая устойчивость связующего и повышенное сродство пластификатора к материалу ТЗП. В настоящей работе методом набухания была проведена оценка сродства нитроэфирного пластификатора к материалу ТЗП, который изготовлен из отвержденного уретанового каучука ДИЕНУР-Т18. На рисунке 4 приведены зависимости степени набухания этого каучука в смесовом нитроэфирном пластификаторе, а также в пластификаторе содержащем 6 масс.% ТБФ.

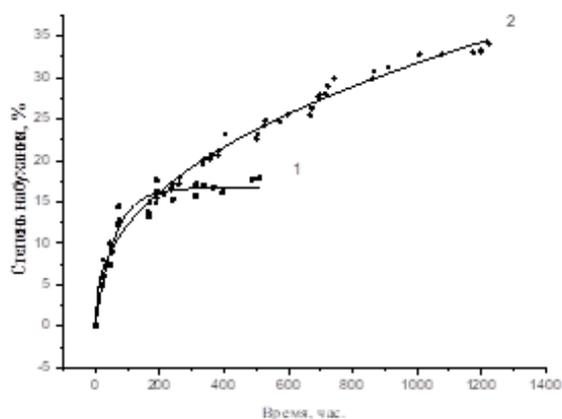


Рис. 4. Временные зависимости степени набухания ДИЕНУР-Т18 в пластификаторах:
1 – НЭ; 2 – НЭ+6%ТБФ.

Предельная степень набухания каучука ДИЕНУР-Т18 в нитроэфире не превышает 17% и достигается через 200 часов набухания при комнатной температуре. При добавлении к нитроэфир 6 масс.%

ТБФ каучук ДИЕНУР-Т18 продолжает набухать в пластификаторе и через 1400 часов, при этом степень набухания каучука вдвое (34%) выше, чем у НЭ. Это, вероятно, является следствием большего сродства пластификатора ТБФ к каучуку ДИЕНУР -Т18.

Заключение

Композиция на основе каучука СКН-4045 и нитроэфирного пластификатора полностью совместима при комнатной температуре, подвергается фазовому распаду при отрицательных температурах. Введение в состав композиции 8 - 10 масс.% ТБФ позволяет улучшить взаимную растворимость компонентов и предотвратить фазовый распад. В то же время дополнительный пластификатор ТБФ увеличивает сродство пластифицирующей смеси, состоящей из нитроэфиров и 6% ТБФ, к материалу ТЗП, изготовленного на основе каучука ДИЕНУР -Т18. Это может способствовать увеличению миграции смесового пластификатора из связующего в материал ТЗП.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП ФЦДТ «Союз» Пчелинцеву К.А. и Кувалдину Я.Н. за предоставление материалов для исследования.

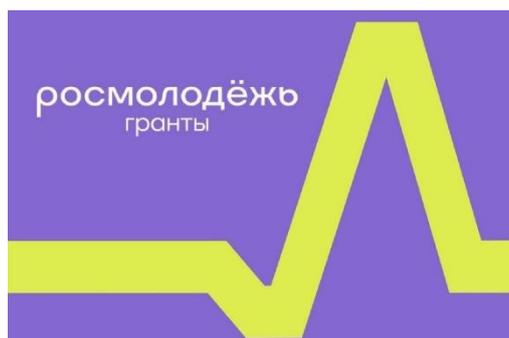
Список литературы

1. Лотменцев Ю.М. Исследование термодинамической устойчивости связующих энергетических материалов на основе полиэфируретановых и дивинилнитрильных эластомеров / Кондакова Н.Н., Третьякова В.Д., Плешаков Д.В // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – №2. – С. 32-37.
2. Севашко Е.А. Термодинамическая совместимость бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40 с нитроэфиром / Е.А. Севашко, Ю.М. Лотменцев, Н.Н. Кондакова // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2016. - Т. 30. - Вып. 8. - С. 47 – 49
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. Сосненко Е.С. Влияние трибутилфосфата на фазовую устойчивость пластифицированного бутадиен-нитрильного каучука /Сосненко Е.С., Кондакова Н.Н.// Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2021. - Т. 35. - Вып. 10. - С. 50 – 52

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодёжи
(Росмолодёжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 10 (289)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9