

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»



ISSN 1684-8519

ИЗВЕСТИЯ

ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Том 323, № 3, 2013

Химия

ИЗДАТЕЛЬСТВО 
г. Томск

ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Редакционный совет:

Чубик П.С. (председатель), д.т.н., ректор ТПУ (г. Томск)
Пестряков А.Н. (заместитель председателя),
д.х.н., проректор ТПУ по НИИ (г. Томск)
Алексеев С.В., д.ф.-м.н.,
член-корреспондент РАН (г. Новосибирск)
Болдырев В.В., д.х.н., академик РАН (г. Новосибирск)
Боровиков Ю.С., к.т.н. (г. Томск)
Гуляев Ю.В., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Москва)
Дамам Ж., PhD (Франция)
Дмитриев А.Ю., к.т.н. (г. Томск)
Долматов О.Ю., к.т.н. (г. Томск)
Ершов Ю.Л., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Новосибирск)
Замятин А.В., к.т.н. (г. Томск)
Клименов В.А., д.т.н. (г. Томск)
Конторович А.Э., д.г.-м.н., академик РАН (г. Новосибирск)
Крёнинг М., PhD (Германия)
Летников Ф.А., д.г.-м.н., академик РАН (г. Иркутск)
Месяц Г.А., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Москва)
Михайленко Б.Г., д.ф.-м.н.,
академик РАН (г. Новосибирск)
Нагоряков В.Е., д.т.н., академик РАН (г. Новосибирск)
Панин В.Е., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Томск)
Сигов А.С., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Москва)
Сигфуссон Т.И., PhD (Исландия)
Турнаев В.И., д.и.н. (г. Томск)
Филлипов Г.А., д.т.н., академик РАН (г. Москва)
Чайковский Д.В., к.ф.н. (г. Томск)
Шень Джаоли, PhD (Китай)
Яковлев А.Н., к.ф.-м.н. (г. Томск)

Редакционная коллегия:

Пестряков А.Н. (председатель, главный редактор), д.х.н.
Коробейников А.Ф. (зам. председателя), д.г.-м.н.
Глазырин А.С. (главный редактор Издательства ТПУ), к.т.н.
Могильницкий С.Б. (учёный секретарь), к.ф.-м.н.
Барышева Г.А., д.э.н.
Григорьев В.П., д.ф.-м.н.
Заворин А.С., д.т.н.
Иванчина Э.Д., д.т.н.
Ильин А.П., д.ф.-м.н.
Корниенко А.А., д.ф.н.
Лавринович В.А., д.т.н.
Погребной В.К., д.т.н.
Савичев О.Г., д.г.н.
Тузовский А.Ф., д.т.н.
Шаманин И.В., д.ф.-м.н.

Журнал зарегистрирован Министерством
Российской Федерации по делам печати,
телерадиовещания и средств массовых коммуникаций.
Свидетельство ПИ № 77-16615 от 24 октября 2003 г.
Учредитель: Томский политехнический университет

Издается с 1903 г.

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2013

BULLETIN OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

Editorial Board:

Chubik P.S. (Chairman), D.E., rector of TPU (Tomsk)
Pestryakov A.N. (Deputy Chairman) D. Chem.,
vice-rector of TPU for Research and Innovation (Tomsk)
Aleksenenko S.V., D. Phys. and Math. Sc.,
corresponding member of RAS (Novosibirsk)
Boldyrev V.V., D. Chem., member of RAS (Novosibirsk)
Borovikov Yu.S., Candidate of Science (Tomsk)
Gulyaev Yu.V., D. Phys. and Math. Sc., member of RAS (Moscow)
Damamm G., PhD (France)
Dmitriev A.Yu., Candidate of Science (Tomsk)
Dolmatov O.Yu., Candidate of Science (Tomsk)
Ershov Yu.L., D. Phys. and Math. Sc., member of RAS (Novosibirsk)
Zamyatin A.V., Candidate of Science (Tomsk)
Klimenov V.A., D.E. (Tomsk)
Kontorovich A.E., D. Geol. and Mineral. Sc., member of RAS (Novosibirsk)
Kröning M., PhD (Germany)
Letnikov F.A., D. Geol. and Mineral. Sc., member of RAS (Irkutsk)
Mesyats G.A., D. Phys. and Math. Sc., member of RAS (Moscow)
Mikhailenko B.G., D. Phys. and Math. Sc.,
member of RAS (Novosibirsk)
Nakoryakov V.E., D. E., member of RAS (Novosibirsk)
Panin V.E., D. Phys. and Math. Sc., member of RAS (Tomsk)
Sigov A.S., D. Phys. and Math. Sc., member of RAS (Moscow)
Sigfusson T.I., PhD (Iceland)
Turnaev V.I., PhD (Tomsk)
Fillipov G.A., D.E., member of RAS (Moscow)
Chaikovskiy D.V., Candidate of Science (Tomsk)
Shen Zhaoli, PhD (China)
Yakovlev A.N., Candidate of Science (Tomsk)

Editorial Team:

Pestryakov A.N. (Chairman, Editor in Chief), D. Chem.
Korobeinikov A.F. (Deputy Editor in Chief), D. Geol. and Mineral. Sc.
Glazyrin A.S. (Editor in Chief), Candidate of Science
Mogilnitsky S.B. (Science Secretary), Candidate of Science
Barysheva G.A., Ec. D.
Grigoriev V.P., D. Phys. and Math. Sc.
Zavorin A.S., D.E.
Ivanchina E.D., D.E.
Ilyin A.P., D. Phys. and Math. Sc.
Kornienko A.A., Ph. D.
Lavrinovich V.A., D.E.
Pogrebnoy V.K., D.E.
Savichev O.G., D. Geog. Sc.
Tuzovsky A.F., D.E.
Shamanin I.V., D. Phys. and Math. Sc.

Подписной индекс по каталогу
Агентства «Роспечать» – 18054

Журнал рассылается в адреса 50-и библиотек РФ,
США, ФРГ, Великобритании, Франции
и 9-и стран ближнего зарубежья

Полнотекстовый доступ к электронной версии
журнала возможен на сайтах ТПУ: portal.tpu.ru/izvestiya/;
ООО «Научная электронная библиотека»:
www.elibrary.ru, www.e-library.ru,
а также поисковой системы scholar.google.com

Импакт-фактор РИНЦ 2011 г. 0,210

© Tomsk Polytechnic University, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

ХИМИЯ

- Исследование состава и свойств высоковязких нефтей при воздействии на них нефтewытесняющих композиций в лабораторных условиях**
Стахина Л.Д., Русских И.В., Красноярова Н.А., Стрельникова Е.Б., Гулая Е.В., Серебренникова О.В.
- Идентификация математических моделей редуцированных схем реакций**
Вайтиев В.А., Степашина Е.В., Мустафина С.А.
- Зависимость выхода нитрида алюминия от массы навески и давления воздуха при горении нанопорошка алюминия**
Роот Л.О., Звягинцева Е.С., Ильин А.П.
- К вопросу о методах определения растворимых соединений кремния в воде и способах ее обескремнивания**
Камбалина М.Г., Скворцова Л.Н., Мазурова И.С., Гусева Н.В.
- Исследование процесса сублимации гексафторосиликата аммония**
Федин А.С., Ворошилов Ф.А., Кантаев А.С., Ожерельев О.А.
- Исследование десублимации гексафторосиликата аммония**
Федин А.С., Ожерельев О.А., Ворошилов Ф.А., Кантаев А.С., Костарева Т.В.
- Получение нового нанокolloидного радиофармпрепарата на основе оксида алюминия**
Скуридин В.С., Стасюк Е.С., Варламова В.Н., Рогов А.С., Садкин В.Л., Нестеров Е.А.
- Иницированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций**
Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головки А.К.
- Разработка модели малогабаритного экстрактора с саморегулируемым уровнем границы раздела фаз для разделения пары $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$**
Скуридин В.С., Стасюк Е.С., Рогов А.С., Нестеров Е.А., Чибисов Е.В.
- Термическое разложение арендиазоний тозилатов в присутствии ацетилацетоната железа (III)**
Гусельникова О.А.
- Влияние условий предварительной механоактивации горючих сланцев на выход и состав продуктов при термоллизе в среде воды**
Савельев В.В., Головки А.К., Камьянов В.Ф.
- Получение нитридов титана, циркония и гафния при горении в воздухе нанопорошка алюминия в смесях с диоксидами**
Шинкевич Е.В., Роот Л.О., Ильин А.П.
- Математическая модель процесса переработки свинцового агломерата в шахтных печах**
Шадрин Г.К., Аяганова А.Ж.
- Реакционная способность нуклеофильных центров анилина в реакции с формальдегидом**
Бочкарев В.В., Сорока Л.С., Пескова Д.Н.
- Определение технологических режимов процесса одностадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды**
Парунин С.В., Коробочкин В.В.
- Электролитическое получение титановых порошков во фторидных расплавах**
Карелин В.А., Страшко А.Н., Дубровин А.В.
- Влияние структуры никелида титана на особенности процесса окисления при нагревании и на коррозионную стойкость в хлоридсодержащих растворах**
Абрамова П.В., Коршунов А.В., Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Мейснер С.Н., Батурин А.А., Копылов В.И., Семин В.О.
- Параметры плавления порошков алюминия с различной дисперсностью**
Коршунов А.В.
- Математическое моделирование реакционной системы полимеризации дициклопентадиена**
Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Мельник Е.И., Борисов Г.В.
- Получение пленкообразующих на основе цикло-, дициклопентадиенсодержащих фракций жидких продуктов пиролиза**
Мананкова А.А., Задорожная Е.И., Власова Н.В.

CHEMISTRY

- The research of structure and properties of high-viscosity crude oils under the effect of oil-displacing compositions in laboratory environment**
Stakhina L.D., Russkikh I.V., Krasnoyarova N.A., Strelnikova E.B., Gulaya E.V., Serebrennikova O.V.
- Identification of mathematical models of reduced reaction scheme**
Vaytiev V.A., Stepashina E.V., Mustafina S.A.
- The dependence of aluminum nitride yield on weight mass and air pressure at aluminum nanopowder combustion**
Root L.O., Zvyagintseva E.S., Ilyin A.P.
- On the issue of methods for determining silicon soluble compounds in water and the techniques of its desiliconization**
Kambalina M.G., Skvortsova L.N., Mazurova I.S., Guseva N.V.
- The research of ammonium hexafluorosilicate sublimation**
Fedin A.S., Voroshilov F.A., Kantaev A.S., Ozherelyev O.A.
- The research of ammonium hexafluorosilicate desublimation**
Fedin A.S., Ozherelyev O.A., Voroshilov F.A., Kantaev A.S., Kostareva T.V.
- Preparation of a new nanocolloid radiopharmaceutical based on aluminum oxide**
Skuridin V.S., Stasyuk E.S., Varlamova V.N., Rogov A.S., Sadkin V.L., Nesterov E.A.
- Initiated cracking of natural bitumen to increase the yield of distillate fractions**
Krivtsov E.B., Sviridenko N.N., Golovko A.K.
- The development of the model of a small-sized extractor with self-control interface level to divide a pair $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$**
Skuridin V.S., Stasyuk E.S., Rogov A.S., Nesterov E.A., Chibisov E.V.
- Thermal decomposition of arenediazonium tosylates with iron acetylacetonates (III)**
Guselnikova O.A.
- The influence of conditions of oil shale preliminary mechanical activation on yield and composition of the products at thermolysis in water medium**
Savelyev V.V., Golovko A.K., Kamyaynov V.F.
- Preparation of titanium, zirconium and hafnium nitrides while combusting in the air the aluminum nanopowder in mixtures with dioxides**
Shinkevich E.V., Root L.O., Ilyin A.P.
- Mathematical model of lead concentrate processing in shaft furnaces**
Shadrin G.K., Ayaganova A.Zh.
- Reactivity of aniline nucleophilic centers in reaction with formaldehyde**
Bochkarev V.V., Soroka L.S., Peskova D.N.
- Determination of process conditions of single-stage electrochemical chlorination of gold-bearing arsenopyrite ore**
Parunin S.V., Korobochkin V.V.
- Electrolytic production of titanium powders in fluoride fusions**
Karelin V.A., Strashko A.N., Dubrovin A.V.
- The influence of nitinol structure on oxidation features when heated and on corrosion resistance in chloride-containing solutions**
Abramova P.V., Korshunov A.V., Lotkov A.I., Meysner L.L., Meysner S.N., Baturin A.A., Kopylov V.I., Semin V.O.
- Melting parameters of aluminum powders with different dispersity**
Korshunov A.V.
- Mathematical modeling of the reaction system of dicyclopentadiene polymerization**
Bondaletov V.G., Lyapkov A.A., Melnik E.I., Borisov G.V.
- Production of film binder based on cyclo-, dicyclopentadiene fractions of liquid pyrolysis products**
Manankova A.A., Zadorozhnaya E.I., Vlasova N.V.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT AUTHORS

УДК 665.613

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Л.Д. Стахина^{1,3}, И.В. Русских¹, Н.А. Красная^{1,2}, Е.Б. Стрельникова¹, Е.В. Гулая¹, О.В. Серебренникова^{1,2}

¹Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

²Томский политехнический университет

³Томский государственный университет

E-mail: sl@ipc.tsc.ru

Изучено влияние поверхностно-активных веществ и компонентов нефтевытесняющих композиций на свойства и состав высоковязких нефтей в результате термостатирования системы нефть–композиция (нефть–вода) в лабораторных условиях. Показано, что присутствие композиции в системе приводит к снижению содержания твердых парафиновых углеводородов, увеличению относительного содержания ароматических структур и смолисто-асфальтовых компонентов в нефти.

Ключевые слова:

Высоковязкая нефть, нефтевытесняющие композиции, поверхностно-активные вещества, свойства нефтей, состав нефтей.

Введение

В настоящее время в балансе углеводородов, добываемых в мире, в том числе и в России, преобладают высоковязкие нефти, причем наблюдается тенденция к увеличению их доли, что сильно усложняет технологические процессы нефтедобычи [1]. Известно, что существенное влияние на эффективность добычи, выбор оптимального способа извлечения высоковязкой нефти оказывают особенности ее состава и свойств. При техногенном воздействии на пластовую нефть, создании гидродинамических потоков воды и нефти в залежи, закачке горячего пара, вытесняющих агентов и вследствие происходящих при этом физико-химических процессов взаимодействия между пластовыми и закачанными жидкостями возможно изменение физико-химических свойств и состава пластовой и добываемой нефти [1].

Для научного обоснования подходов к созданию технологий извлечения вязких и высоковязких нефтей необходимы как исходные данные о содержании и составе отдельных групп нефтяных компонентов, так и информация о характере изменения состава и свойств нефтей в результате техногенного воздействия на пласт.

Эффективными вытесняющими агентами, используемыми для увеличения нефтеотдачи пласта,

являются композиции, содержащие химические реагенты, в том числе поверхностно-активные вещества (ПАВ) различного типа [2, 3]. Чтобы подобрать ПАВ для нефтевытесняющих композиций и увеличения нефтеотдачи из конкретного месторождения требуется проведение предварительных трудоемких лабораторных исследований. Наибольшие надежды связывают в настоящее время с созданием ПАВ, обладающих высокой поверхностной активностью и совместимостью с пластовыми водами. Такие ПАВ содержат в составе молекулы различные функциональные группы, как например оксиэтиленовые цепи и сульфо- или сульфоновые группы в сульфозоксилатах, карбоксильные в карбоксиметилатах или катионные и анионные группы в амфолитных ПАВ типа бетаинов. Варьируя длину оксиэтиленовых цепей и степень превращения исходного неионогенного продукта в анионный, можно регулировать свойства ПАВ применительно к условиям конкретных месторождений. В качестве основного или вспомогательного ПАВ стали применять олигомерические соединения, которые отличаются своей молекулярной структурой. Гидрофильную часть молекулы олигомерического ПАВ образуют несколько полярных и ионных функциональных групп, распределенных вдоль углеводородной цепи, которая сравнима

по размерам или больше гидрофобной части молекулы [4].

Цель данной работы – выявление особенностей изменения состава и свойств высоковязких нефтей Монголии под действием нефтевытесняющих композиций, содержащих различные типы ПАВ.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали высоковязкие нефти Тамсагбулаг (смесь флюидов из 5 скважин), Цагаан-Элс (смесь флюидов из 7 скважин) и Зуунбаян двух горизонтов (1372 и 700 м) основных продуктивных пластов месторождений Монголии. Характеристика нефтей приведена в табл. 1.

Таблица 1. Краткая геологическая характеристика нефтей Монголии

Месторождение	Скважина, №	Возраст отложений	Глубина залегания, м	Породы
Цагаан-Элс	14, 142, 145, 147, А-1, А-2, 1410	альб, апт	1007...1355	аргиллит, алевролит, песчаник
Зуунбаян	–	альб, апт	700...800	
Зуунбаян	1	альб, апт, баррем, готерив	1372	сланцы озерные, редкий алевролит, песчаник
Тамсагбулаг	3, 12, 13, 14, 17	баррем, готерив, валанжин, берриас	2311...2480	туф и туфогенный песчаник

Нефтеносные позднемезозойские рифтовые бассейны Монголии (Тамсагбулаг и Восточно-Гобийский, к которым относятся месторождения Цагаан-Элс и Зуунбаян) характеризуются образованием трещин во времена поздней юры и продолжением его в течение раннего мелового периода. В бассейнах Восточного Гоби и Тамсагбулаг основными нефтематеринскими породами являются озерные сланцы нижнемеловой формации. Одновременно здесь происходило накопление речных и озерных отложений, сопровождающееся периодической вулканической деятельностью.

Образцы исследуемых нефтей отобраны с глубин 700...2480 м. Пластовые температуры для месторождений Цагаан-Элс и Зуунбаян лежат в интервале +30 ...+40 °С, для Тамсагбулаг – +50...+75 °С.

Нефти Монголии обладают относительно высокой плотностью (0,8450...0,8894 г/см³) и вязкостью (178...1996 мПа·с), содержание смолисто-асфальтовых веществ (САВ) составляет 8...18 мас. %, среди которых доля асфальтенов не превышает 1,1 мас. %. Глубже залегающие нефти месторождения Тамсагбулаг (2311...2480 м) содержат меньше САВ (около 8 %), обладают меньшей плотностью (около 0,8450 г/см³), чем выше залегающие восточно-гобийские (Цагаан-Элс и Зуунбаян), в которых содержание САВ в 2 раза больше [5].

Исследуемые нефти относятся к метановому и метано-нафтеновому типам по классификации, принятой ГрозНИИ [6, 7], а по классификации [8], учитывающей концентрации н-алканов и изопренанов, они относятся к типу А¹, т. к. среди углеводородов преобладают н-алканы.

В качестве нефтевытесняющей композиции использовали разработанный в Институте химии нефти СО РАН состав «НИНКА», содержащий водные растворы карбамида, аммиачной селитры и различные виды ПАВ [3]. В данной работе в качестве ПАВ использовали реагенты «НЕОНОЛ НР-50», «НЕОНОЛ АФ 9-12», «НЕФТЕНОЛ ВВД» [9].

Нефть (80 г) термостатировали в присутствии дистиллированной воды (40 г) или нефтевытесняющей композиции (40 г) в закрытом автоклаве при температуре 125 °С в течение 32 ч, затем охлаждали до температуры 20 °С. Время термостатирования подбирали таким образом, чтобы при температуре 125 °С карбамид, входящий в состав композиции, полностью подвергался гидролизу и обеспечивал максимальное действие композиции для вытеснения нефти из породы, а также с учетом пластовой температуры (< 100 °С).

По окончании термостатирования системы нефть–композиция (нефть–дистиллированная вода) выделяли нефтяную фазу и изучали ее свойства, структурный и компонентный состав.

Плотности нефтей определяли пикнометрическим методом [10].

ИК-спектры анализируемых образцов нефтей регистрировали при помощи ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 (разрешение 4 см⁻¹, число сканов пробы – 64) в области 1800...600 см⁻¹ в тонком слое между стеклами из KBr.

Расчет спектральных коэффициентов (С), отражающих соотношение содержания в нефти различных структур, проводили с использованием значений оптических плотностей (D) полос поглощения при определенных длинах волн в ИК-спектрах нефтей в соответствии с [10, 11]:

- $C_1 = D_{1610}/D_{720}$ – условное отношение всех ароматических к алифатическим структурам;
- $C_2 = D_{818}/D_{1610}$ – условное отношение содержания алкилзамещенных и полициклических ароматических соединений к общему содержанию ароматических структур;
- $C_3 = D_{1380}/D_{720}$ – соотношение СН₃-групп и СН₂-групп длинных парафиновых цепей (условное отношение содержания разветвленных к длинноцепочечным алканам);
- $C_4 = D_{1710}/D_{1465}$ – условное содержание С=О-групп кислородсодержащих структур;
- $C_5 = D_{1660}/D_{1465}$ – условное содержание амидов карбоновых кислот.

Компонентный состав (масла, смолы и асфальтены) нефтей и продуктов их термостатирования определяли гравиметрическим методом.

Предварительно из нефтяных образцов были выделены асфальтены и определено их содержание холодным методом Гольде [10]. Полученные

после отделения асфальтенов мальтены (деасфальтенизат) наносили на силикагель марки АСКГ в аппарате Сокслета, в первую очередь проводили десорбцию масел с сорбента при помощи многократной экстракции гексаном, а затем – смесью метанол+хлороформ (1:1 по объему).

В качестве контрольных применяли исходные образцы нефтей.

Результаты и их обсуждение

Физико-химическая характеристика и компонентный состав нефтей и продуктов их термостатирования с водой и композициями НИНКА, содержащими различные ПАВ, приведены в табл. 2, рисунок. Исходные нефти содержат значительное количество парафинов (9...14 мас. %). В продуктах термостатирования в присутствии композиций для всех изученных нефтей снизилось содержание парафинов, что может являться следствием образования при повышенной температуре устойчивых коллоидных частиц с САВ и введенными в состав композиции водными растворами ПАВ. В тяжелых высокосмолистых нефтях асфальтены находятся в коллоидном состоянии, являются дисперсной фазой, а углеводороды и смолы – дисперсионной средой. Состояние таких коллоидных систем зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются: концентрация асфальтенов, количественное соотношение углеводородов и смол, а также химическая природа и молекулярная масса вышеперечисленных групп соединений. Известно, что даже небольшие добавки поверхностно-активных веществ в нефть могут значительно замедлить или даже предотвратить формирование пространственных дисперсных структур, образуемых кристаллами парафинов в нефти [12].

Данные, представленные в табл. 2, показали, что плотности нефтей уменьшаются с глубиной их залегания. Незначительное увеличение плотности, наблюдаемое у исследуемых образцов нефтей после термостатирования, произошло из-за наличия некоторого количества эмульгированной воды, перешедшей в нефтяную фазу из композиций, содержащих водные растворы ПАВ.

Нефти месторождения Тамсагбулаг содержат на 6...8 % больше масел, чем нефти Восточного Гоби (Цагаан-Элс и Зуунбаян). Кроме того, в результате термостатирования нефтей с композицией НИНКА, в зависимости от входящего в ее состав вида ПАВ, в нефтяных фазах произошло изменение содержания масел и САВ (рисунок). Наблюдается тенденция снижения содержания масел на 4...5 отн. %, особенно в более высокосмолистых нефтях Цагаан-Элс и Зуунбаян. Наиболее заметное снижение содержания масел отмечено в нефтяных продуктах, взаимодействующих с композицией НИНКА, содержащей в качестве ПАВ «НЕОНОЛ АФ 9-12», «НЕОНОЛ NP-50». Содержание смол и асфальтенов в продуктах термостатирования нефтей в присутствии композиций увеличилось на 3...5 отн. %.

Таблица 2. Физико-химическая характеристика нефтей и продуктов их термостатирования

Нефти, продукты термостатирования нефтяных систем	Плотность при 20 °С, г/см ³	Содержание парафинов, мас. %
Тамсагбулаг (2311...2480 м)		
Нефть (Н)	0,8450	14,2
Н+вода	0,8595	8,7
Н+композиция (ВВД)	0,8534	–
Н+композиция (АФ 9-12)	0,8517	6,6
Н+композиция (NP-50)	0,8588	8,8
Зуунбаян (1372 м)		
Нефть (Н)	0,8879	12,3
Н+композиция (ВВД)	0,8964	–
Н+композиция (АФ 9-12)	0,8936	7,5
Н+композиция (NP-50)	0,8940	–
Цагаан-Элс (1007...1355 м)		
Нефть (Н)	0,8781	9,5
Н+вода	0,8819	12,1
Н+композиция (ВВД)	0,8823	6,3
Н+композиция (АФ 9-12)	0,8781	–
Н+композиция (NP-50)	0,8776	7,1
Зуунбаян (700...800 м)		
Нефть (Н)	0,8894	10,5
Н+вода	0,9049	9,7
Н+композиция (ВВД)	0,8963	8,9
Н+композиция (АФ 9-12)	0,8981	10,4
Н+композиция (NP-50)	0,8939	–

Структурный состав исходных нефтей и продуктов их термостатирования с композицией (водой) был исследован методом ИК-спектроскопии, определены их спектральные коэффициенты (табл. 3). Анализ полученных результатов показал, что значение спектрального коэффициента C_1 для исходной глубокозалегающей нефти Тамсагбулаг меньше, чем для нефтей Цагаан-Элс и Зуунбаян (700...800 м), что свидетельствует о более высоком содержании в них ароматических структур, тогда как доля полизамещенных ароматических соединений (C_2) в нефти Тамсагбулаг выше на 19...28 % по сравнению с другими исследуемыми нефтями. Максимальное содержание разветвленных алифатических структур (C_3) наблюдается в выше залегающей нефти Зуунбаян (700...800 м).

В результате термостатирования нефтей с композициями более существенные изменения состава произошли в низкосмолистой нефти Зуунбаян (1372 м): возросло общее содержание ароматических ($C_1=0,26...0,38$) и разветвленных алифатических структур (C_3) при воздействии растворами на основе ПАВ АФ 9-12 и NP-50, снизилась доля полизамещенных ароматических соединений (C_2). Тогда как в более высокосмолистых нефтях Цагаан-Элс и Зуунбаян (700...800 м) их количество снизилось ($C_3=1,7...1,4$).

Отмеченные изменения спектральных коэффициентов в продуктах взаимодействия нефтей с композициями, включающими НЕОНОЛЫ АФ 9-12 и NP-50, могут являться следствием хорошей ра-

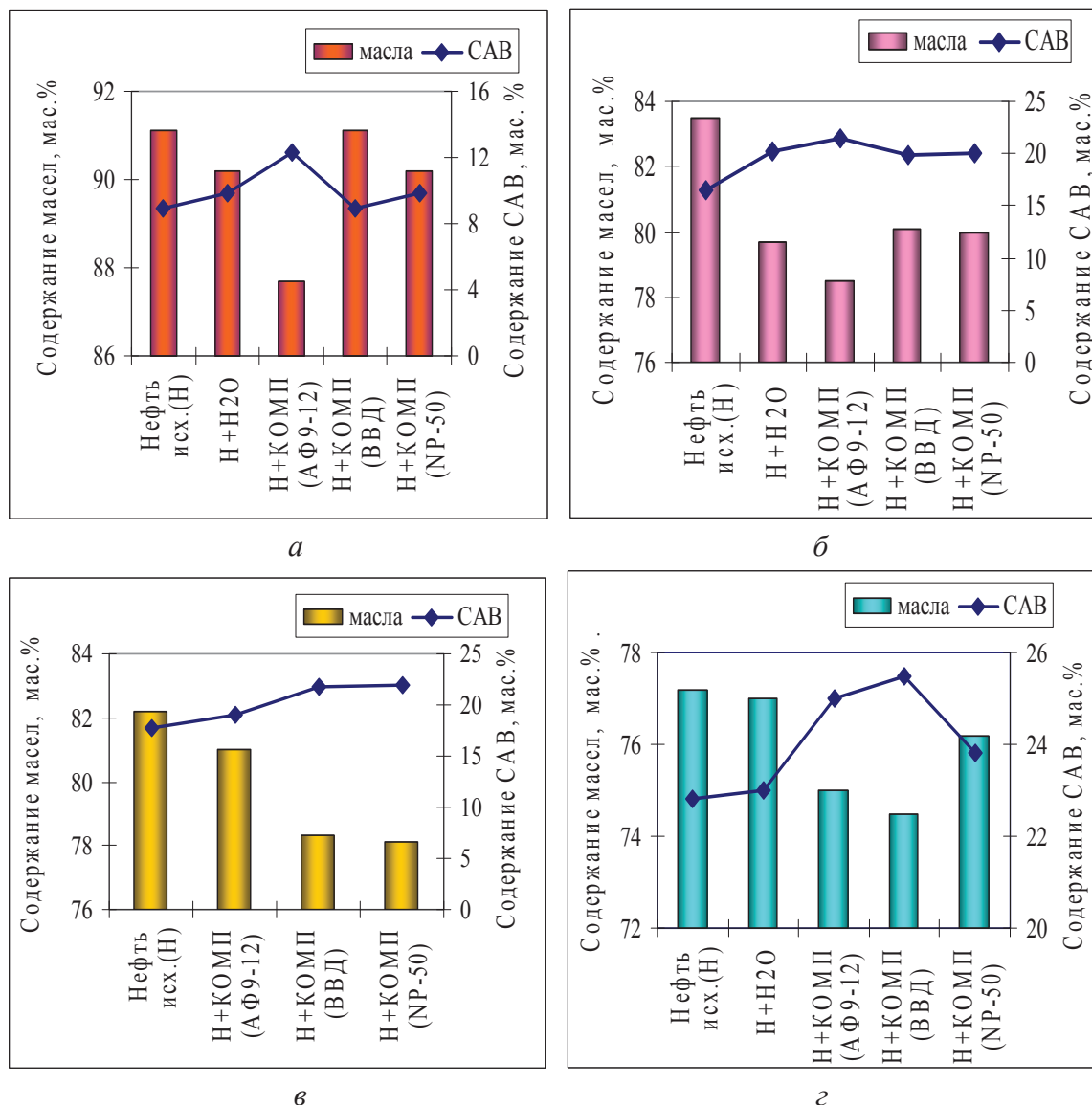


Рисунок. Содержание масел и САВ в нефтях и продуктах их термостатирования в присутствии воды и композиций НИНКА для месторождений: а) Тамсагбулаг; б) Цагаан-Элс; в) Зуунбаян (1372 м); г) Зуунбаян (700...800 м)

створимости вышеуказанных ПАВ в нефтяных системах.

Коэффициенты окисленности (C_4) для продуктов взаимодействия нефтей Тамсагбулаг, Цагаан-Элс и Зуунбаян (700...800, 1372 м) с композициями остались неизменными или незначительно снизились. В продуктах термостатирования исследуемых нефтей незначительно увеличилось содержание амидов карбоновых кислот ($C_3=0,02...0,06$), что свидетельствует о взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком, выделившимся в результате гидролиза карбамида.

Помимо установленного влияния ПАВ на состав и свойства нефтей может оказывать воздействие углекислый газ CO_2 , выделившийся при термостатировании из карбамида. Как известно, при температурах до $+150^\circ C$ растворимость в воде жидких углеводородов в присутствии газов снижается в ря-

ду: азот < метан < этан < углекислый газ < пропан. При температурах ниже $+250^\circ C$ присутствие углекислого газа в воде снижало растворимость углеводородов от C_1 до C_{10} , а при более высоких температурах увеличивало. Растворимость фракции углеводородов $C_{10}-C_{15}$ ниже $+180^\circ C$ уменьшалась в присутствии CO_2 , но эффект был намного меньшим, чем для более низкокипящей (предыдущей) фракции. Влияние CO_2 на растворимость фракции углеводородов $C_{10}-C_{15}$ усиливается при температуре выше $+250^\circ C$. Растворимость в воде фракции углеводородов $C_{24}...C_{34}$ увеличивается в присутствии углекислого газа при $+100...+400^\circ C$ [13, 14]. Различное влияние газа при высоких температурах на растворимость в водных системах компонентов нефти разной молекулярной массы может изменять состав растворяющихся в воде смесей углеводородов. В соответствии с вышесказанным

Таблица 3. Спектральные коэффициенты нефтей и продуктов их термостатирования

Нефть, продукты термостатирования нефтяных систем	Спектральные коэффициенты				
	$C_1 = D_{610}/D_{720}$	$C_2 = D_{818}/D_{1610}$	$C_3 = D_{380}/D_{720}$	$C_4 = D_{710}/D_{1465}$	$C_5 = D_{1670}/D_{1465}$
Тамсагбулаг (2311...2480 м)					
Нефть (Н)	0,29	1,06	1,9	0,03	0,02
Н+вода	0,30	1,00	1,9	0,03	0,03
Н+НИНКА (ВВД)	0,28	1,08	1,9	0,03	0,03
Н+НИНКА (АФ 9-12)	0,29	1,07	1,9	0,03	0,03
Н+НИНКА (НР-50)	0,30	0,95	2,0	0,03	0,03
Зуунбаян (1372 м)					
Нефть (Н)	0,26	0,72	1,3	0,05	0,04
Н+НИНКА (ВВД)	0,32	0,58	1,4	0,06	0,06
Н+НИНКА (АФ 9-12)	0,33	0,62	1,5	0,05	0,05
Н+НИНКА (НР-50)	0,38	0,58	1,7	0,05	0,06
Цагаан-Элс (1007...1355 м)					
Нефть (Н)	0,32	0,81	1,7	0,05	0,02
Н+вода	0,35	0,81	1,8	0,03	0,04
Н+НИНКА (ВВД)	0,32	0,97	1,5	0,05	0,05
Н+НИНКА (АФ 9-12)	0,31	0,93	1,5	0,05	0,05
Н+НИНКА (НР-50)	0,31	0,93	1,4	0,04	0,05
Зуунбаян (700...800 м)					
Нефть (Н)	0,49	0,79	2,6	0,04	0,02
Н+вода	0,50	0,79	2,4	0,05	0,06
Н+НИНКА (ВВД)	0,52	0,81	2,6	0,03	0,04
Н+НИНКА (АФ 9-12)	0,52	0,82	2,5	0,04	0,05
Н+НИНКА (НР-50)	0,47	0,80	2,4	0,03	0,05

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин А.В., Сорокин В.Д. Исследование процесса изменчивости физико-химических свойств пластовой нефти при разработке месторождений Западной Сибири. – Тюмень: Вектор-Бук, 2004. – 237 с.
2. Шерстнев Н.М., Гурвич Л.М., Булина И.Г. Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин. – М.: Недра, 1988. – 184 с.
3. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Физико-химические аспекты технологий увеличения нефтеотдачи (обзор) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 331–334.
4. Добыча нефти и газа. Применение ПАВ и композиций на их основе для увеличения нефтеотдачи пластов. Механизм вытеснения нефти из пористой среды с применением ПАВ. 2012. URL: <http://oiloot.ru> (дата обращения: 12.03.2013).
5. Хонгорзул Б., Камьянов В.Ф. Структурно-групповой состав компонентов нефтей Монголии // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т. 15. – № 4. – С. 497–502.
6. Вассоевич Н.Б., Бергер М.Г. К наименованию нефтей и их фракций по углеводородному составу // Геология нефти и газа. – 1968. – № 12. – С. 38–41.
7. Канторович А.Э., Стасова О.Ф. Типы нефтей осадочной оболочки земли // Геология и геофизика. – 1978. – № 8. – С. 3–13.
8. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 263 с.
9. Чуйкина Д.И., Серебренникова О.В., Стасьева Л.А., Фореро Р.

снижение содержания парафинов ($>C_{16}$) в нефтяных фазах изученных нефтей при термостатировании их при 125 °С может быть следствием их большей растворимости в водных фазах.

Выводы

1. Изучено влияние различных видов ПАВ нефтевытесняющей композиции НИНКА («НЕФТЕНОЛ ВВД», «НЕОНОЛ АФ 9–12», «НЕОНОЛ НР-50») на свойства и состав высоковязких нефтей при их термостатировании в лабораторных условиях.
2. Обнаружено незначительное увеличение плотности нефтей за счет эмульгированной воды, перешедшей в нефтяную фазу из композиций, содержащих водные растворы ПАВ.
3. Термостатирование системы нефть–композиция и нефть–вода привело к снижению в нефтяной фазе доли масел, содержания твердых парафинов, увеличению относительного содержания ароматических углеводородов в нефти.
4. Существенных изменений в содержании разветвленных и прямоцепочечных алканов, карбоновых кислот и их амидов в результате термостатирования нефтей с водой и композициями, включающими различные ПАВ, не отмечено.

Работа выполнена в рамках программы СО РАН V.39.3, проект V.39.3.1. «Исследование физико-химических свойств гетерогенных нефтесодержащих систем и их структурной организации на микро- и наномасштабе с целью развития научных основ экологически безопасных технологий извлечения вязких парафинистых нефтей».

- Асеево. Изучение влияния нефтевытесняющих композиций на состав и свойства высокопарафинистых нефтей // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 121–124.
10. Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 430 с.
11. Калугина Н.П., Глебовская Е.А., Бабаев Ф.Р., Мухамедов П.Р. Инфракрасная спектроскопия нефтей и конденсатов (вопросы методики) / под ред С.С. Савкевича. – А.: Ылым, 1990. – 240 с.
12. Чуйкина Д.И., Серебренникова О.В., И.В. Русских, Е.В. Гуляя, Л.Д. Стахина, П.Б. Кадычагов. Влияние нефтевытесняющих композиций на распределение углеводородов в системе нефть–водная фаза в лабораторных испытаниях // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 171–174.
13. Гришин А.Н., Ребиндер П.А., Александрова Э.А., Маркина З.Н. О кристаллизации, структурном застывании и гистерезисе в растворах парафина с добавками поверхностно-активных веществ // ДАН СССР. – 1970. – Т. 194. – № 4. – С. 850–853.
14. Сургучев М.Л., Желтов Ю.В., Симкин Э.М. Физико-химические микропроцессы в нефтегазовых пластах. – М.: Недра, 1984. – 215 с.

Поступила 26.03.2013 г.

THE RESEARCH OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-VISCOSITY CRUDE OILS UNDER THE EFFECT OF OIL-DISPLACING COMPOSITIONS IN LABORATORY ENVIRONMENT

L.D. Stakhina^{1,3}, I.V. Russkikh¹, N.A. Krasnoyarova^{1,2}, E.B. Strelnikova¹, E.V. Gulaya¹, O.V. Serebrennikova^{1,2}

¹Institute of Petroleum Chemistry, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Tomsk

²Tomsk Polytechnic University

³Tomsk State University

The authors have studied the influence of surface-active substances and components of oil-displacing compositions on properties and composition of high-viscosity crude oils as a result of thermostating of oil–composition (oil–water) systems in laboratory environment. It was shown that presence of composition in the system results in decreasing the content of solid paraffin hydrocarbons, in increasing abundance ratio of aromatic structures and resinous-asphaltic components in oils.

Key words:

High-viscosity crude oil, oil-displacing compositions, surface-active substances, properties of oils, composition of oils.

REFERENCES

1. Sorokin A.V., Sorokin V.D. *Issledovanie protsessa izmenchivosti fiziko-khimicheskikh svoystv plastovoy nefi pri razrabotke mestorozhdeniy Zapadnoy Sibiri* (Studying the changes of physico-chemical properties of crude oil while field developing in Western Siberia). Tjumen', Vektor-Buk, 2004. 237 p.
2. Sherstnev N.M., Gurvich L.M., Bulina I.G. *Primenenie kompozitsiy PAV pri ekspluatatsii skvazhin* (Application of surface-active reagents at well operation). Moscow, Nedra, 1988. 184 p.
3. Altunina L.K., Kuvshinov V.A. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2001. 9, pp. 331–334.
4. Dobycha nefi i gaza. *Primenenie PAV i kompozitsiy na ikh osnove dlya uvelicheniya nefteotdachi plastov. Mekhanizm vytesneniya nefi iz poristoy sredy s primeneniem PAV* (Oil and gas recovery. Application of surface-active reagents and composition on their base for increasing reservoir recovery. Oil displacement from porous medium with surface-active reagents). 2012. Available at: <http://oilloom.ru> (accessed 12 March 2013).
5. Khongorzul B., Kamyranov V.F. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2007. 15, 4, pp. 497–502.
6. Vassoevich N.B., Berger M.G. *Geologiya nefi i gaza*, 1968. 12, pp. 38–41.
7. Kantorovich A.E., Stasova O.F. *Geologiya i geofizika*, 1978. 8, pp. 3–13.
8. Petrov A.I. *Uglevodorody nefi* (Petroleum hydrocarbon). Moscow, Nauka, 1984. 263 p.
9. Chuykina D.I., Serebrennikova O.V., Stas'eva L.A., Forero R. Asvedo. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2011. 319, 3, pp. 121–124.
10. Bogomolov A.I., Temyanko M.B., Hotyntseva L.I. *Sovremennye metody issledovaniya nefey* (Modern methods to study oils). Leningrad, Nedra, 1984. 430 p.
11. Kalugina N.P., Glebovskaya E.A., Babaev F.R., Muhamedov P.R. *Infrakrasnaya spektrometriya nefei i kondensatov* (Infrared spectrometry of oils and condensates). Ashkhabad, Ylym, 1990. 240 p.
12. Chuykina D.I., Serebrennikova O.V., Russkikh I.V., Gulaya E.V., Stakhina L.D., Kadychagov P.B. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012. 321, 3, pp. 171–174.
13. Grishin A.N., Rebinder P.A., Aleksandrova E.A., Markina Z.N. *DAN SSSR*, 1970. 194, 4, pp. 850–853.
14. Surguchev M.L., Zheltov Yu.V., Simkin E.M. *Fiziko-khimicheskie mikroprocessy v neftegazonosnykh plastakh* (Physico-chemical microprocesses in oil and gas-bearing formation). Moscow, Nedra, 1984. 215 p.

УДК 544.43

ИДЕНТИФИКАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РЕДУЦИРОВАННЫХ СХЕМ РЕАКЦИЙ

В.А. Вайтиев, Е.В. Степашина, С.А. Мустафина

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета

E-mail: stepashinaev@ya.ru

Разработан алгоритм решения обратной задачи для редуцированных схем реакций, позволяющий определить кинетические параметры схем реакций меньшей размерности с сохранением динамики концентраций целевых веществ. Проведена идентификация математической модели редуцированной схемы реакции димеризации α -метилстирола, для которой найдены константы скоростей стадий и значения энергий активации.

Ключевые слова:

Обратная задача, редукция кинетических схем, механизм реакции.

Введение

В химической промышленности широко распространены нестационарные технологические процессы, связанные с проведением химических реакций, содержащие большое число реагентов. Такие процессы описываются в общем случае системами нелинейных дифференциальных уравнений, в которых число уравнений определяется количеством участвующих в реакции веществ. Однако экспериментальным способом измерению доступны концентрации не всех веществ, так как время их образования и расходования может быть малым по сравнению со временем, за которое происходит существенное изменение состава реагирующей смеси. При этом для анализа механизма реакции требуется, как правило, исследовать динамику изменения концентраций лишь некоторых веществ. Помимо этого, высокая размерность систем дифференциальных уравнений, описывающих математические модели реакций, влечет за собой необходимость выполнения большого объема вычислений. Поэтому поиск рациональных подходов к замене исходной системы на эквивалентную ей систему с сохранением динамики концентраций целевых веществ представляет научный и практический интерес.

В этом случае возникает необходимость создания комбинированного численного алгоритма «сокращения» (редукции) кинетической схемы сложной химической реакции на основе метода анализа графа прямых связей с распространением ошибки для заданного момента времени протекания реакции как с постоянным, так и с переменным реакционным объемом. Построение математических моделей редуцированных схем реакций влечет за собой необходимость решения задачи идентификации математической модели реакции, то есть обратной задачи химической кинетики.

Постановка задачи

Кинетический анализ химических систем на основе математической обработки экспериментальных данных, полученных в ходе протекания химической реакции, условно включает следующие основные этапы:

- 1) разработка математического описания химического процесса – построение кинетической модели исследуемой химической реакции;
- 2) решение прямой задачи химической кинетики выбранным методом – расчет состава многокомпонентной реагирующей смеси и скорости реакции на основе заданной кинетической модели с известными параметрами (константами скоростей, энергиями активации каждой стадии химической реакции);
- 3) разработка алгоритма решения обратной кинетической задачи и ее решение с целью восстановления (уточнения) на основе экспериментального материала вида кинетической модели и кинетических параметров исследуемого механизма;
- 4) сравнение расчетных и экспериментальных данных (как правило, концентраций одного или нескольких исходных веществ и продуктов реакции), полученных в ходе кинетического эксперимента с помощью различных методов анализа;
- 5) вывод об адекватности модели и кинетических параметров исследуемой реакции. При необходимости уточнение кинетической модели, поиск новых кинетических параметров.

Решение обратной кинетической задачи тесно связано с формулировкой прямой кинетической задачи, то есть с разработкой математического описания для расчета состава реакционной смеси и скоростей стадий реакции на основе кинетической модели.

Обратная кинетическая задача представляет собой задачу минимизации функционала отклонения между расчетными и экспериментальными данными:

$$Q = \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^n |x_{ij}^p - x_{ij}^e| \rightarrow \min, \quad (1)$$

где x_{ij}^p – расчетные значения концентраций веществ; x_{ij}^e – значения концентраций веществ, полученные экспериментальным путем; l – количество точек эксперимента; n – количество веществ.

В результате сокращения схемы реакции система уравнений, описывающих ее математическую

модель, имеет меньшую размерность по сравнению с исходной. Динамика концентраций веществ во времени редуцированной схемы реакции описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_i}{dt} = f(k, x),$$

где $x=(x_1, x_2, \dots, x_r)$ – вектор концентраций веществ; $k=(k_1, k_2, \dots, k_m)$ – вектор констант скоростей стадий, вид функции f определяется схемой реакции.

В качестве неизвестных параметров выступают константы скоростей стадий k_j , определяемые на основе уравнения Аррениуса:

$$k_j(T) = k_{0j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad (j=1, \dots, m), \quad (2)$$

где k_0 – вектор значений предэкспоненциальных множителей (их размерность совпадает с размерностью k); E_j – значение энергии активации j -й стадии (кДж/моль); T – температура протекания реакции (К); R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)).

Для решения задачи идентификации математической модели редуцированной схемы реакции необходимо рассчитать значения кинетических констант k_{0j} и энергии активации E_j . Решение обратной задачи для редуцированной схемы реакции дает возможность оценить корректность замены исходной схемы реакции ее сокращенной схемой на основе сравнения численного решения прямой задачи для исходной и редуцированной схем реакций.

Процедура решения обратной задачи состоит в поиске констант скоростей стадий, минимизирующих функционал (1). Для минимизации функционала (1) будем использовать метод Хука–Дживса, который представляет собой комбинацию исследующего поиска с циклическим изменением переменных и ускоряющего поиска по образцу.

Сформулируем алгоритм поиска кинетических констант.

Шаг 1. Ввод исходных данных: t – время протекания реакции; x_{down} – вектор начальных концентраций веществ; $x_{эксп}$ – матрица экспериментальных концентраций в фиксированные моменты времени; ε – минимальное значение функционала (критерий останова поиска); h_i – шаг вариации по каждой координате (константе скорости) в ходе исследующего поиска ($i=1, \dots, m$); e_i – минимальное значение шага по каждой координате (константе скорости) в ходе исследующего поиска; max_i – максимальное количество итераций поиска; $[k_{down}, k_{up}]$ – область поиска по каждой координате (константе скорости).

Шаг 2. Задаются стартовая точка $k^1=(k_1^1, k_2^1, k_m^1)$, где m – количество кинетических параметров, номер текущей константы $s:=1$, номер итерации $i:=0$. Вычисляется значение функционала (1) $Q(k^1)$ для набора констант k^1 .

Шаг 3. Решается прямая задача химической кинетики при двух наборах кинетических пара-

метров $k_{s+}^1=(k_1^1, k_s^1+h_s, \dots, k_m^1)$ и $k_{s-}^1=(k_1^1, k_s^1-h_s, \dots, k_m^1)$. Вычисляются значения функционала (1) $Q(k_{s+}^1)$ и $Q(k_{s-}^1)$ при этих наборах параметров; $i:=i+1$.

Шаг 4. Если $Q(k^1) < Q(k_{s+}^1)$ и $Q(k^1) < Q(k_{s-}^1)$, то шаг h_s уменьшается. В противном случае k^1 присваивается один из векторов k_{s-}^1, k_{s+}^1 , соответствующий минимальному значению из функционалов $Q(k_{s+}^1), Q(k_{s-}^1)$.

Шаг 5. Если $s < m$, то $s:=s+1$ и переход на Шаг 3, иначе путем исследующего поиска по всем координатам (Шаг 2–Шаг 4) получен новый набор констант $k^2=(k_1^2, k_2^2, k_m^2)$ с наименьшим значением функционала (1). Если условия окончания работы алгоритма не выполняются (значение функционала (1) меньше ε или достигнуто максимально допустимое значение количества итераций алгоритма поиска $i=max_i$), то переход на Шаг 6.

Шаг 6. Поиск по образцу. Рассчитывается вектор констант $k^3=(k_1^3, k_2^3, k_m^3)$ по формуле $k^3=k^1+\lambda(k^2-k^1)$, где λ – параметр алгоритма, обычно выбирается равным 2.

Шаг 7. Исследующий поиск (Шаг 2–Шаг 4) для нового набора констант k^3 за исключением того, что шаги вариации по константам h_s на этой фазе метода не уменьшаются. В результате получается набор констант $k^4=(k_1^4, k_2^4, k_m^4)$.

Шаг 8. Если вектор k^4 отличен от k^3 , то $k^1:=k^2$, $k^2:=k^4$ и переход на Шаг 6. В противном случае $k^1:=k^2$ и переход на Шаг 3.

Вектор значений энергии активации $E=(E_1, E_2, \dots, E_m)$ рассчитывается исходя из уравнения Аррениуса (2):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT},$$

если известны значения констант скоростей при разных температурах. Пусть найдены константы скорости реакции при n_T различных значениях температуры. Они удовлетворяют системе уравнений:

$$\ln k_{T_j} = \ln k_0 - \frac{E}{RT_j} \quad (j=1, \dots, n_T). \quad (3)$$

Введем обозначения:

$$\ln k_0 = a, \quad -\frac{E}{R} = b, \quad \ln k_{T_j} = y_j, \quad \frac{1}{T_j} = x_j \quad (j=1, \dots, n_T).$$

Тогда система уравнений (3) примет вид:

$$y_j = a + bx_j \quad (j=1, \dots, n_T).$$

Для определения значений энергий активации по стадиям реакции воспользуемся методом наименьших квадратов, согласно которому необходимо минимизировать функционал:

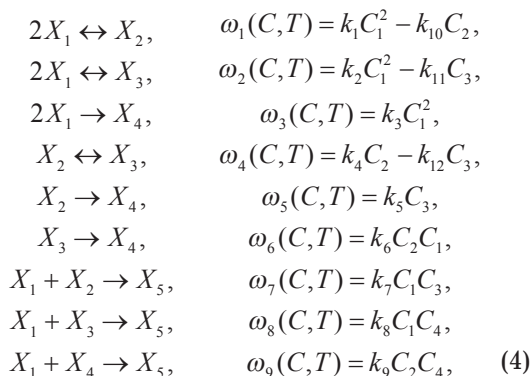
$$Q(a, b) = \sum_{j=1}^{n_T} ((a + bx_j) - y_j)^2.$$

Исходя из найденных коэффициентов a и b определяются значения энергии активации E и константы k_0 :

$$k_0 = e^a, \quad E = -bR.$$

Вычислительный эксперимент

Проведем идентификацию кинетических параметров промышленно значимой редуцированной схемы реакции димеризации α -метилстирола в присутствии цеолитного катализатора NaHY. Продукты реакции (линейные и циклические димеры) находят практическое применение в качестве пластификаторов, модификаторов полимеров, каучуков в производстве синтетических масел и др. Совокупность химических превращений, описывающих данную реакцию, и соответствующие кинетические уравнения имеют вид [1]:



где введены обозначения X_1 – α -метилстирол; X_2 – α -димер; X_3 – β -димер; X_4 – циклический димер; X_5 – тримеры, где $\omega_i(t, x)$ – скорость i -й стадии (кмоль/(м³·ч)) ($i=1, \dots, 9$); $C=(C_1, \dots, C_5)$ – вектор концентраций компонентов (кмоль/м³); $k=(k_1, \dots, k_{12})$ – вектор кинетических констант скоростей j -й реакции (м³/(кмоль·ч)) ($j=1, \dots, 12$).

Значения кинетических констант и энергии активации (табл. 1) были рассчитаны в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа) с учетом наличия цеолитного катализатора. Константа скорости j -й реакции рассчитывается через выбранную опорную температуру $T_{\text{оп}}=373$ К по формуле:

$$k_j(T) = k_j(T_{\text{оп}}) \exp \left(\frac{E_j}{RT_{\text{оп}}} \left(1 - \frac{T_{\text{оп}}}{T} \right) \right).$$

Таблица 1. Кинетические параметры процесса димеризации α -метилстирола в присутствии катализатора NaHY при температуре 373 К

№	k_i (373 К), м ³ /(кг _{кат} ·ч)	E_i , кДж/моль	№	k_i (373 К), м ³ /(кг _{кат} ·ч)	E_i , кДж/моль
1	61,357	196	7	0,019308	247
2	8,9534	263	8	41,556	194
3	7,7916	259	9	0,03662	115
4	1,1693	238	10	0,04547	279
5	0,11922	275	11	0,0995	204
6	0,12041	127	12	0,05132	138

Кинетическая модель димеризации α -метилстирола с учетом изменения числа молей в ходе протекания химической реакции представляется системой [2]:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{F_i(x, T) - x_i F_m(x, T)}{N},$$

$$\text{где } F_i = \sum_{k=1}^9 v_{ik} W_k, \quad i = 1, \dots, 5,$$

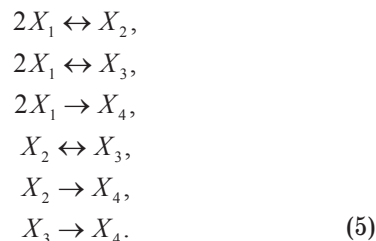
$$\frac{dN}{dt} = F_n(x, T), \quad \text{где } F_n = \sum_{j=1}^9 W_j \sum_{i=1}^5 v_{ij},$$

с начальными условиями:

$$x_i(0) = x_i^0, \quad i = 1, \dots, 5, \quad N(0) = 1,$$

где x_i – концентрация i -го компонента (молярная доля); $N=C/C_0$ – относительное изменение числа молей реакционной среды, где C_0 – начальная суммарная концентрация реагентов (кмоль/м³); (v_{ij}) – матрица стехиометрических коэффициентов ($i=1, \dots, 5; j=1, \dots, 9$); $W_j=\omega_j/C_0$ – приведенные скорости химических реакций ($j=1, \dots, 9$) (1/ч).

Сокращенная схема данной реакции получена в работе [3] на основе комбинированного алгоритма редукции схемы реакции в диапазоне времени и температуры протекания реакции. Данный алгоритм основывается на методе анализа графа связей с распространением ошибки [4, 5]. Редуцированная схема реакции имеет вид:



Скорости стадий реакции димеризации α -метилстирола выражаются уравнениями:

$$\begin{aligned} \omega_1(C, T) &= k_1 C_1^2 - k_7 C_2, \\ \omega_2(C, T) &= k_2 C_1^2 - k_8 C_3, \\ \omega_3(C, T) &= k_3 C_1^2, \\ \omega_4(C, T) &= k_4 C_2 - k_9 C_3, \\ \omega_5(C, T) &= k_5 C_3, \\ \omega_6(C, T) &= k_6 C_3, \end{aligned}$$

где $C=(C_1, C_2, C_3, C_4)$ – вектор концентраций компонентов; $k=(k_1, \dots, k_9)$ – вектор кинетических констант скоростей стадий реакции (5).

Таблица 2. Кинетические параметры сокращенной схемы реакции димеризации α -метилстирола в присутствии катализатора NaHY при температуре 373 К

№	k_i (373 К), м ³ /(кг _{кат} ·ч)	E_i , кДж/моль	№	k_i (373 К), м ³ /(кг _{кат} ·ч)	E_i , кДж/моль
1	62,788	197,6	6	0,70168	320,9
2	6,037	231,4	7	0,00121	301,3
3	9,055	263,3	8	0,00847	242,4
4	1,092	311,9	9	0,00468	184,0
5	0,0012	573,3			

С помощью построенного алгоритма решения обратной задачи химической кинетики рассчитаны кинетические параметры сокращенной схемы реакции α -метилстирола (табл. 2).

Результаты и обсуждение вычислительного эксперимента

В результате решения обратной кинетической задачи рассчитаны значения энергий активации E_j и констант k_{0j} ($j=1, \dots, 9$) для редуцированной схемы реакции димеризации α -метилстирола (табл. 2), на основе которых решена прямая кинетическая задача. Относительная разница между расчетными и экспериментальными значениями концентраций веществ составила не более 11 %, что укладывается в погрешность измерений при проведении эксперимента. На рисунке представлена динамика концентраций целевых веществ сокращенной схемы и концентраций этих же веществ в исходной схеме при температуре $T=353$ К. Как видно из рисунка, сокращение схемы реакции (4) не изменило общую динамику изменения концентраций веществ во времени. Относительные погрешности векторов концентраций веществ X_1, X_2, X_3, X_4 для сокращенной схемы реакции димеризации α -метилстирола составили: $\delta(x'_1)=1,35$ %, $\delta(x'_2)=1,68$ %, $\delta(x'_3)=10,24$ %, $\delta(x'_4)=7,93$ %.

Отсюда видно, что точность описания динамики концентраций целевых веществ сокращенной схемой реакции димеризации α -метилстирола находится в пределах погрешности количественного анализа. Поэтому редуцированная схема реакции димеризации α -метилстирола является эквива-

лентной схеме реакции (4) меньшей размерности, что позволяет использовать ее при решении других задач, основанных на анализе кинетической модели схемы реакции.

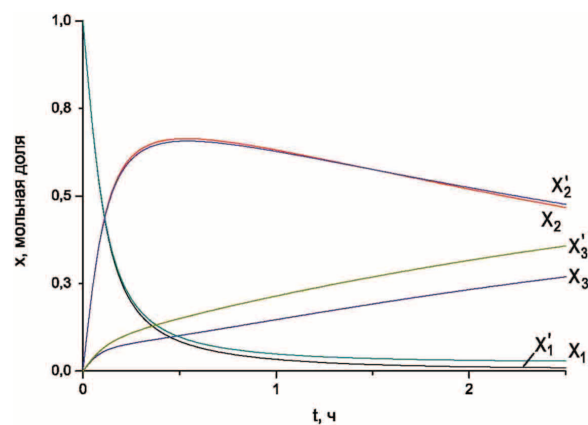


Рисунок. Динамика изменения концентраций целевых веществ при $T=353$ К (X_i – вещества исходной схемы реакции, X'_i – вещества сокращенной схемы реакции, $i=1,2,3$)

Для автоматизации процедуры поиска параметров кинетической модели химической реакции в среде визуального программирования Borland Delphi на языке Object Pascal разработан программный комплекс, который позволяет осуществить построение кинетической модели реакции, решить прямую задачу химической кинетики, рассчитать значения констант скоростей стадий реакции на основе метода Хука–Дживса, вычислить значения энергий активации стадий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степашина Е.В., Мустафина С.А. Формирование математической модели каталитических процессов с переменным реакционным объемом на основе теоретико-графового подхода // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 31–36.
2. Байтимерова А.И. Математическое моделирование и численное исследование каталитических процессов в каскаде реакторов: дис.... канд. физ.-мат. наук. – Уфа, 2009. – 127 с.
3. Степашина Е.В. Алгоритмы редукции кинетических схем сложных химических процессов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Уфа, 2013. – 160 с.
4. Степашина Е.В., Мустафина С.А. Графовый подход при моделировании каталитических процессов с переменным реакционным объемом // Системы управления и информационные технологии. – 2012. – Т. 47. – № 1. – С. 14–19.
5. Xia G., Michelangeli D.V., Makar P.A. Mechanism reduction for the formation of secondary organic aerosol for integration into a 3-dimensional regional air quality model: α -pinene oxidation system // Atmospheric Chemistry and Physics. – 2009. – V. 9. – P. 4341–4362.

Поступила 19.06.2013 г.

UDC 544.43

IDENTIFICATION OF MATHEMATICAL MODELS OF REDUCED REACTION SCHEME

V.A. Vaytiev, E.V. Stepashina, S.A. Mustafina

Sterlitamak Branch of Bashkir State University

The authors have developed the algorithm to solve an inverse problem for the reduced reaction schemes which allows determining kinetic parameters of reaction schemes with smaller dimension preserving dynamics of concentration target substances. The mathematical model of the reduced scheme of α -methylstyrene dimerization was identified. Rate constants of stages and activation energy values were found for this model.

Key words:

Inverse problem, reduction of the kinetic schemes, reaction mechanism.

REFERENCES

1. Stepashina E.V., Mustafina S.A. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012. 320, 3, pp. 31–36.
2. Baytimerova A.I. *Matematicheskoe modelirovanie i chislennoe issledovanie kataliticheskikh processov v kaskade reaktorov*. Diss. ... cand. fiz.-mat. nauk. (Mathematical modeling and numerical investigation of catalytic processes in reactor column): Diss. ... Cand. fys-math. Sci. Ufa, 2009. 127 p.
3. Stepashina E.V. *Algoritmy redukcii kineticheskikh skhem slozhnykh khimicheskikh protsessov*. Diss. ... cand. fiz. and mat. nauk. (Algorithms of reduction of kinetic diagrams in complex chemical processes) Diss. ... Cand. fys-math. Sci. Ufa, 2013. 160 p.
4. Stepashina E.V., Mustafina S.A. *Sistemy upravleniya i informatsionnye tekhnologii*, 2012. 47, 1, pp. 14–19.
5. Xia G., Michelangeli D.V., Makar P.A. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009. 9, pp. 4341–4362.

УДК 544.452.2

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ ОТ МАССЫ НАВЕСКИ И ДАВЛЕНИЯ ВОЗДУХА ПРИ ГОРЕНИИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

Роот Л.О., Звягинцева Е.С., Ильин А.П.

Томский политехнический университет
E-mail: tolbanova@mail.ru

Экспериментально обоснованы методы повышения выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания нанопорошка алюминия в воздухе: повышение массы навески нанопорошка алюминия и повышение давления воздуха. Установлено, что с помощью увеличения массы навески сжигаемого нанопорошка алюминия до 15 г или при повышении давления воздуха до 120 кПа увеличивается выход нитрида алюминия примерно на 30 %. Экспериментально подтвержден ранее предложенный механизм формирования нитевидных кристаллов из газовой фазы.

Ключевые слова:

Нитрид алюминия, оксид алюминия, нанопорошок алюминия, горение, продукты сгорания, газофазная реакция, высокотемпературная реакция, синтез сжиганием, нитридсодержащие керамические материалы.

Введение

Изучение горения в воздухе нанопорошков (НП) алюминия, бора, кремния, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала и хрома, а также смесей их оксидов с НП алюминия показало, что в составе продуктов их сгорания в воздухе содержались в виде самостоятельных кристаллических фаз соответствующие нитриды [1–3]. Среди различного вида материалов интерес представляет нитрид алюминия и нитридсодержащие композиты на его основе, что связано с его уникальными свойствами: нитрид алюминия является хорошим изолятором, устойчив в среде азота до высоких температур, в то же время по теплопроводности сравним с серебром. В настоящее время алюминонитридная керамика широко используется в качестве

подложек в электронике. Нитрид алюминия не смачивается жидким алюминием, поэтому изделия из него широко применяются в литейном производстве.

Одним из наиболее перспективных методов получения нитридсодержащих композитов является синтез сжиганием порошкообразного алюминия или нанопорошка алюминия в воздухе [4]. Это направление в настоящее время интенсивно развивается, так как синтез протекает в самоподдерживающемся экзотермическом режиме за относительно короткое время. Для масштабного производства нитридсодержащих материалов и технической керамики с помощью синтеза сжиганием в воздухе необходимо разработать методы повышения выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания.

Целью данной работы являлось экспериментальное определение выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания нанопорошка алюминия в зависимости от массы нанопорошка алюминия и от давления воздуха.

Методики эксперимента и характеристика исходных материалов

НП алюминия получали с помощью электрического взрыва алюминиевых проводников в среде газообразного аргона [5]. Для этого использовали опытно-промышленную установку «УДП-4Г», изготовленную в НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета. Схема установки приведена на рис. 1.

Техническая реализация данного метода получения нанопорошков основана на распылении металлических проводников мощными импульсами электрического тока при разряде батареи конденсаторов.

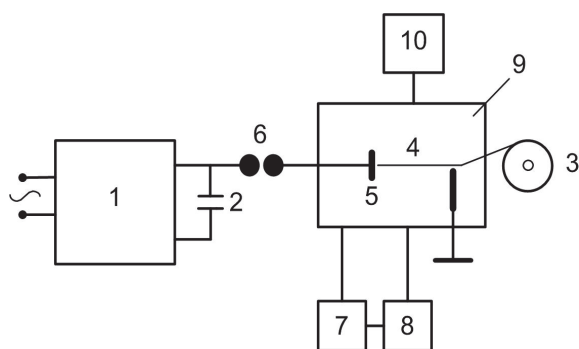


Рис. 1. Схема электровзрывной установки УДП-4Г

Взрываемая проволока с помощью механизма подачи – 3 непрерывно движется во взрывную камеру – 9. В это время происходит зарядка емкостного накопителя – 2 от источника питания – 1. При достижении проволокой минимального зазора до высоковольтного электрода – 5 происходит взрыв отрезка проволоки – 4. Образующийся аэрозоль с помощью системы циркуляции газа – 8 поступает в накопитель – 7, где НП отделяется от аргона. К установке подключена система вакуумирования и подачи газа – 10. Рабочее напряжение, подаваемое на проводник, регулируется с помощью коммутатора – 6. Частота взрывов составляет около 1 Гц. Производительность установки по алюминию составляет 50 г/ч, а по вольфраму – 300 г/ч. Для других металлов производительность установки УДП-4Г лежит в пределах 50–300 г/ч [6].

Порошки для исследования получали взрывом проволок диаметром 0,3 мм длиной 60 мм в среде аргона. Величина введенной в проводник энергии составила 1,5 энергии его сублимации при напряжении 26 кВ. Содержание примесей металлов в исходном проводнике алюминия составляло 0,3 мас. %. Полученные НП пассивировали в среде аргона при медленном окислении малыми добавками воздуха. Содержание металлического алюминия в полученном НП было определено с использованием волюмометрии и составляло 91 мас. %. Распределение ча-

стиц по диаметру было близко к нормально-логарифмическому [5]. НП алюминия представлял собой частицы диаметром 100 нм, форма частиц была близка к сферической, имелись отдельные агломераты частиц, которые были частично спечены (рис. 2). Площадь удельной поверхности (по БЭТ) составляла 12 м²/г.

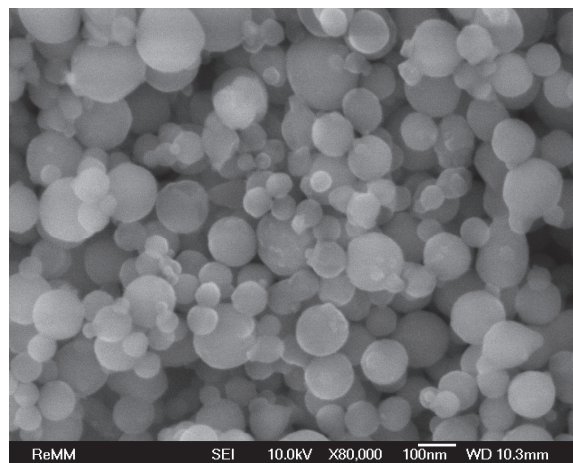


Рис. 2. Микрофотография исходного нанопорошка алюминия

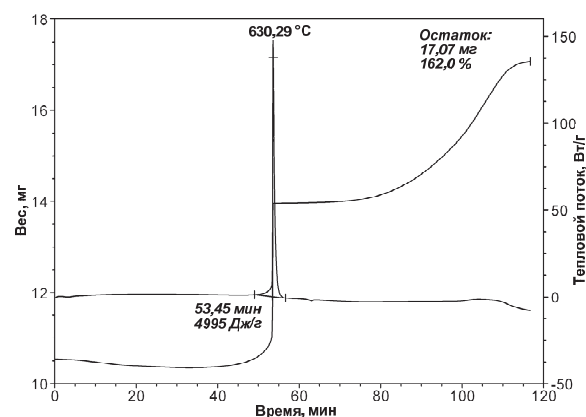


Рис. 3. Термограмма исходного нанопорошка алюминия

Исходный НП алюминия анализировали на термическую устойчивость с помощью термоанализатора SDT Q600 Научно-аналитического центра Томского политехнического университета. По результатам термогравиметрического анализа была заметна десорбция газообразных веществ, адсорбированных на поверхности частиц (~3 мас. %). Затем происходило ступенчатое увеличение массы и интенсивное выделение теплоты, несущее взрывоподобный характер (рис. 3).

Таким образом, после пассивирования НП алюминия устойчив при стандартной температуре, но при нагревании в воздухе, согласно дифференциально-термическому анализу, НП алюминия проявлял высокую активность. В то же время частицы НП алюминия были защищены достаточно плотной и термически устойчивой оксидно-гидроксидной оболочкой [7].

Для изучения состава продуктов сгорания исследуемые образцы сжигали по методике [2]. По-

сле остывания образцов продукты сжигания дезагрегировали в агатовой ступе и подвергали рентгенофазовому анализу (РФА) для установления фазового состава. РФА проводили с помощью дифрактометра ДРОН 3,0 по стандартным методам [1].

Результаты экспериментов

Влияние массы образца нанопорошка алюминия на выход нитрида алюминия. Результаты исследований показали, что с увеличением массы образцов исходного НП алюминия содержание нитрида алюминия в продуктах сгорания увеличивалось, содержание остаточного алюминия было антибатно содержанию нитрида алюминия. Выход нитрида алюминия не достигал максимума и имел тенденцию к росту с увеличением массы исходного НП алюминия (таблица).

Соотношение оксид/нитрид, равное 1/3, в продуктах сгорания менялось слабо при увеличении массы образцов. Рассчитанная по составу продуктов сгорания степень превращения исходного алюминия в продукты (без учета недогорания) показала, что во всем диапазоне масс образцов алюминий реагировал преимущественно с азотом. Самостоятельная фаза нитрида алюминия в продуктах сгорания являлась основной (по результатам РФА), начиная с массы исходных образцов 1,0 г. Рефлексы оксида алюминия присутствовали на рентгенограммах, но максимальная относительная интенсивность его 100-процентного рефлекса не превышала 30 % по отношению к 100-процентному рефлексу нитрида алюминия.

Таблица. Компонентный состав и масса продуктов сгорания нанопорошка алюминия при свободном доступе воздуха

Масса исходных образцов, г	AlN (в пересчете на связанный азот), мас. %	Al ₂ O ₃ ($\alpha+\gamma$), мас. %	Al, мас. %	Увеличение массы образцов при горении, %
0,1	20,8±1,0	42,9±2,1	36,3±1,1	34,4±3,1
0,3	40,2±2,0	37,2±2,6	22,6±0,6	35,1±3,3
0,5	39,2±2,0	37,2±2,7	23,6±0,7	36,5±3,3
1,0	43,9±2,2	34,5±2,8	21,6±0,6	38,4±3,2
3,0	50,4±2,5	29,0±3,1	20,6±0,6	41,5±3,4
5,0	64,4±3,2	23,2±3,6	12,4±0,4	40,4±3,2
7,0	68,8±3,4	21,0±3,7	10,2±0,3	39,1±3,4
15,0	69,6±3,7	20,5±3,5	9,8±0,3	38,9±3,4

Проведенные эксперименты по увеличению выхода нитрида алюминия показали, что при использовании навесок более 15 г выход нитрида алюминия увеличивался примерно на 30 %. В то же время возникала проблема с термостойкостью подложек и их устойчивости к резкому перепаду температур: известные термостойкие материалы (корунд, алунд, поликор, гексагональный нитрид бора) разрушались в процессе синтеза за счет высокой температуры (2200–2400 °С) и диффузионного проникновения паров алюминия в материал.

Влияние давления воздуха на выход нитрида алюминия. Согласно полученным данным, ограничение доступа воздуха позволяло увеличить содержание связанного азота в конечных продуктах горения (на 13,2 мас. % в пересчете на нитрид алюминия). Снижение давления в результате преимущественного выгорания кислорода воздуха должно приводить к быстрому затуханию процесса: НП алюминия устойчиво горит в среде азота уже при избыточном давлении 103 кПа и более. В то же время снижение давления должно способствовать протеканию реакций в газовой фазе (по правилу Ле-Шателье-Брауна) при горении НП алюминия в воздухе. Рентгенофазовый анализ продуктов показал, что относительная интенсивность рефлексов фазы нитрида алюминия возрастала при сжигании в бомбе по сравнению с рефлексами нитрида алюминия, полученного при сжигании в условиях свободного доступа воздуха.

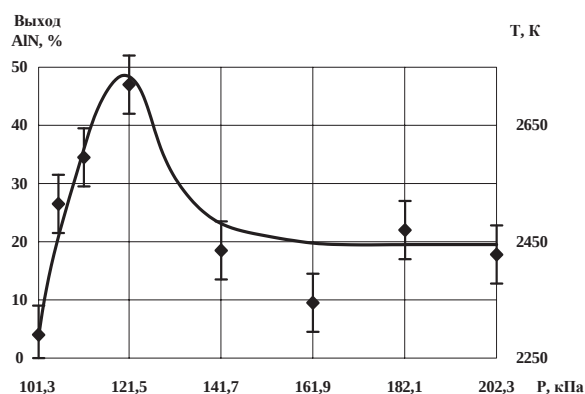


Рис. 4. Зависимость выхода нитрида алюминия при сжигании нанопорошка алюминия в воздухе от давления в зоне горения

С увеличением давления воздуха наблюдалось повышение выхода нитрида алюминия, что сопровождалось повышением температуры в процессе горения. Ранее было установлено, что нитрид алюминия синтезируется при высоких температурах (2200–2400 °С) и кристаллизуется из газовой фазы [8]. При этом образовывались нитевидные кристаллы (вискеры). При дальнейшем увеличении давления перевод нитрида алюминия в газовую фазу становился менее эффективным и выход нитрида алюминия снижался (рис. 4), что соответствует ранее предложенному механизму синтеза нитрида алюминия сжиганием НП алюминия в воздухе.

Увеличение массы навески НП алюминия при ее одинаковой конической форме приводит к повышению температуры при горении, которая ограничена температурой диссоциации нитрида алюминия (~2700 К). К аналогичному результату приводит и небольшое повышение давления: увеличивается температура горящего НП алюминия. Таким образом, наблюдается прямая корреляция между температурой горения и выходом нитрида алюминия в продуктах сгорания НП алюминия в воздухе.

Выводы

1. Увеличение выхода нитрида алюминия (примерно на 30 %) достигается путем увеличения массы навески сжигаемого нанопорошка алюминия до 15 г.
2. При понижении давления воздуха за счет выгорания кислорода выход нитрида алюминия увеличивается на 5–8 мас. %, но в тоже время возрастала доля несгоревшего нанопорошка алюминия.
3. При повышении давления воздуха до 120 кПа выход нитрида алюминия увеличивается примерно на 28 мас. %, но при дальнейшем повы-

шении давления выход нитрида алюминия снижается до 20 мас. %.

4. Выход нитрида алюминия с повышением давления воздуха при горении нанопорошка алюминия увеличивается, что согласуется с ранее полученными данными по формированию нитевидных кристаллов из газовой фазы: в процессе горения при высоком давлении снижается доля нитевидных кристаллов нитрида алюминия, образовавшихся из газовой фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ НИР 3.3055.2011 и при частичной поддержке гранта ФЦП ГК № 16.552.11.7063.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
2. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридосодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама и молибдена и порошком хрома: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Томск, 2007. – 19 с.
3. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.
4. Тонкая техническая керамика / под ред. Х. Янагида; пер. с яп. В.Я. Серебрякова, А.Н. Синицыной. – М.: Металлургия, 1986. – 276 с.
5. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. – 148 с.

6. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 1. – С. 133–139.
7. Ильин А.П. Получение и свойства электровзрывных нанопорошков металлов, сплавов и интерметаллидов // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 71–74.
8. Ильин А.П., Толбанова Л.О., Акопджанов А.Г. Синтез вискеро-нитридов алюминия в условиях горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с нанопорошками молибдена и вольфрама // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 6. – С. 23–26.

Поступила 07.03.2013 г.

UDC 544.452.2

THE DEPENDENCE OF ALUMINUM NITRIDE YIELD ON WEIGHT MASS AND AIR PRESSURE AT ALUMINUM NANOPOWDER COMBUSTION

L.O. Root, E.S. Zvyagintseva, A.P. Ilyin

Tomsk Polytechnic University

The authors have proved by the experiment the methods for increasing aluminum nitride yield in air combustion products of aluminum nanopowder: the increase of mass of aluminum nanopowder weight and air pressure rise. It was ascertained that increasing the mass of combusted aluminum nanopowder weight to 15 g or rising air pressure to 120 kPa it is possible to increase aluminum nitride yield approximately by 30 %. The earlier proposed mechanism of forming whiskers from gas phase was proved by the experiments.

Key words:

Aluminium nitride, aluminium oxide, aluminium nanopowder, burning, combustion products, gasphase reaction, high-temperature reaction, combustion synthesis, nitridecontaining ceramic materials.

REFERENCES

1. Ilyin A.P., Gromov A.A. *Gorenie aluminia i bora v sverkh-tonkom sostoyanii* (Combustion of aluminum and boron in hyperfine state). Tomsk, 2002. 154 p.
2. Tolbanova L.O. *Sintez keramicheskikh nitriddosoderzhashchikh materialov szhiganiem v vozdukh smesey nanoporoshka alyuminya s nanoporoshkami volframa i molibdena i poroshkom khroma*. Avtoref. diss. ... cand. tekh. nauk. (Synthesis of ceramic nitride-containing materials by air combustion of mixtures of aluminum, tungsten and molybdenum nanopowders and chrome powder): Diss. ... Cand. tech. Sci. Tomsk, 2007. 19 p.
3. Gromov A.A., Khabas T.A., Ilyin A.P. *Gorenie nanoporoshkov metallov* (Metal nanopowder combustion). Tomsk, Deltaplan, 2008. 382 p.

4. Yanagid Kh. *Tonkaya tekhnicheskaya keramika* (Fine technical ceramics). Moscow, Metallurgiya, 1986. 276 p.
5. Nazarenko O.B. *Elektrovzryunye nanoporoshki: poluchenie, svoystva, primeneniye* (Electroexplosive nanopowders: production, properties, application). Tomsk, 2005. 148 p.
6. Ilyin A.P. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2003. 306, 1, pp. 133–139.
7. Ilyin A.P. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2005. 308, 4, pp. 71–74.
8. Ilyin A.P., Tolbanova L.O., Akopdzhanov A.G. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2007. 6, pp. 23–26.

УДК 546.28:[543.3+543.422]

К ВОПРОСУ О МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ В ВОДЕ И СПОСОБАХ ЕЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ

М.Г. Камбалина, Л.Н. Скворцова*, И.С. Мазурова*, Н.В. Гусева

Томский политехнический университет

*Томский государственный университет

E-mail: mari_kambalina@mail.ru

Показана возможность применения методов мембранного и ионообменного разделения для оценки доли мономерно-димерных, полимерных и анионных форм кремния. Изучено влияние pH раствора на количественное соотношение различных форм кремнекислоты. Для обескремнивания предложена последовательная фильтрация воды через мембрану с диаметром пор 0,05 мкм, затем через колонку с анионитом АВ-17-8, OH⁻-ф. Установлено, что для определения общей концентрации растворимых соединений кремния в природных водах предпочтительнее использовать метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией, а сопоставление результатов анализа методами атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрии позволяет получать информацию о соотношении мономерно-димерных и полимерных форм кремнекислоты.

Ключевые слова:

Анализ, растворимые соединения кремния, формы кремнекислоты, природные воды, ионный обмен, мембранное разделение.

Введение

В настоящее время постоянно ужесточаются нормативные требования к показателям качества питьевой воды. Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 [1], питьевая вода должна быть безопасна как по органолептическим и микробиологическим показателям, так и по содержанию макро- и микрокомпонентов. К макрокомпонентам относятся ионы кальция, магния, натрия, хлора, железа и др.

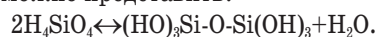
На территории Томской области для снабжения населения питьевой водой используют подземные источники. Запасы подземных вод Западно-Сибирского артезианского бассейна достаточно велики. Кроме того, подземные воды по сравнению с поверхностными имеют лучшие физико-химические и бактериологические показатели, менее подвержены загрязнению антропогенного характера и сезонным колебаниям. Однако региональной особенностью рассматриваемых подземных вод являются повышенные концентрации таких элементов, как железо, марганец и кремний.

Согласно данным [2], концентрация соединений кремния в речных водах колеблется от 1 до 20 мг/дм³, в подземных водах – от 20 до 30 мг/дм³, а в горячих термальных водах содержание кремния может достигать 200 мг/дм³.

Необходимость контроля концентрации растворимых соединений кремния в питьевой воде обусловлена тем, что его физиологически значимые количества необходимы для здоровья человека, поскольку препятствуют развитию ряда серьезных заболеваний, в частности остеопороза (размягчение костей), дисбактериозу, атеросклерозу, сердечно-сосудистым заболеваниям и др., а превышающие предельно допустимую концентрацию (10 мг/дм³) приводят к развитию мочекаменной болезни.

Обогащение природных вод кремнием происходит в результате процесса химического выветривания кремнийсодержащих пород. Согласно [3], кремний в водах образует большое количество соединений и может находиться во взвешенном, кол-

лоидном или растворенном состоянии. Преобладающей кремнекислородной формой в природных водах является молекулярно диспергированный кремнезём в виде ортокремниевой кислоты (H₄SiO₄) [4]. Наряду с ортокремниевой кислотой в воде могут находиться метакремниевая (H₂SiO₃) кислота и димерные формы этих кислот (H₂Si₂O₅ и H₁₀Si₂O₉). Водные растворы кремниевых кислот неустойчивы: благодаря реакционной способности силанольных (Si-OH) групп со временем они вступают в реакцию поликонденсации, первую стадию которой можно представить:



В результате поликонденсации могут образовываться различные поликремниевые кислоты с линейной и разветвлённой структурой и с молярной массой до 100000–150000. По результатам исследований [5] в поверхностных водах наряду с мономерно-димерными и полимерными формами кремниевых кислот могут находиться её формы, связанные с органическими веществами.

При изучении миграции соединений кремния авторами [6] из почв выделены монокремниевая кислота, её олигомеры, низкомолекулярные и высокомолекулярные поликремниевые кислоты. Доказано, что любая система вода–твёрдая фаза обладает равновесием между кремнезёмом, мономерами и полимерами кремниевой кислоты, которое устанавливается путем образования промежуточных и нестабильных низкомолекулярных поликремниевых кислот. До сих пор остается дискуссионным вопрос о соотношении различных форм соединений кремния в природных водах и влиянии физико-химических параметров на полимеризацию кремниевых кислот.

Удаление избыточной концентрации кремния из воды невозможно без знания форм его существования. Поскольку многообразные формы соединений кремния в природных водах различаются по размеру и по зарядовому числу, для изучения состояния кремния в воде и в целях её очистки целе-

сообразно применение методов мембранного и ионообменного разделения.

Контроль концентрации соединений кремния в природных водах (поверхностных и подземных) в аналитических лабораториях чаще всего проводят спектрофотометрическим (СФ) методом с молибдатом аммония [7], позволяющим определять только мономерно-димерные формы кремниевых кислот. Нами была предложена [8] методика определения массовой концентрации кремния в природных подземных и поверхностных водах различной минерализации методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС). Основным преимуществом методики является экспрессность, поскольку метод позволяет определять концентрацию кремния без предварительной пробоподготовки.

Настоящая работа посвящена изучению растворимых соединений кремния с целью выбора метода их аналитического контроля в подземных водах Томской области и способов её очистки.

Скорость и глубина полимеризации кремниевых кислот зависит от ряда факторов: pH раствора, концентрации соединений кремния, температуры, минерального состава воды. Особое значение имеет кислотность воды, поэтому в данном исследовании было изучено влияние pH на состояние кремнекислородных форм в растворе.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на модельных растворах и природных водах. Модельный раствор кремнекислоты с концентрацией кремния 20 мг/дм³ получали растворением метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в дистиллированной воде, pH варьировали в интервале 1–12 с помощью растворов NaOH и HCl, оценивая pH-метром РР-15 (Германия). Природные объекты представляли собой подземные воды, отобранные из скважин в районе г. Томска. Пробы природной воды отбирали в полиэтиленовые емкости объемом 1 дм³ без предварительной консервации, анализ проводили при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, атмосферном давлении 755 мм рт. ст. и относительной влажности воздуха 35 %.

Для мембранного разделения мономерных и полимерных форм кремниевых кислот использовали целлюлозные фильтры с диаметром пор 0,45 и 0,05 мкм (Владипор, Россия) и установку для вакуумного фильтрования (Millipore, Франция). Для ионообменного отделения анионных форм кремнекислоты применяли колонку (6×10) мм с сильноосновным анионообменником АВ-17-8, Cl-ф. (ОН-ф.). Модельные растворы и природные воды фильтровали через мембраны с различным размером пор и через ионообменную колонку со скоростью 1 см³/мин.

Концентрацию кремния в исследуемых растворах определяли методами СФ (Spekol 21, Германия; Unico 2100, США) в виде желтого кремнемолибденового комплекса и ААС (МГА-915, Россия). Общий химический анализ проб воды был выпол-

нен сотрудниками Научно-образовательного центра «Вода» Томского политехнического университета методами титриметрии, ионной хроматографии и спектрофотометрии.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены результаты определения концентрации кремния в модельных растворах кремнекислоты с разными значениями pH (1–12) методами СФ и ААС-ЭТА.

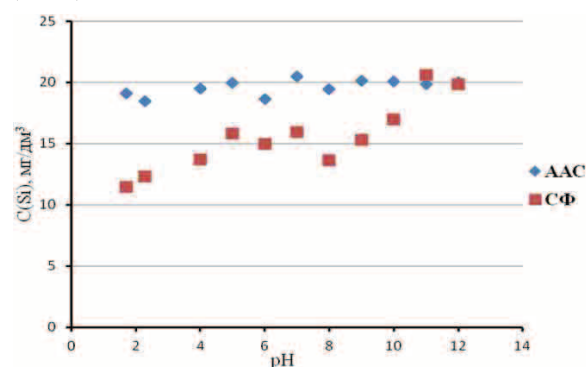


Рис. 1. Влияние pH на результаты определения концентрации кремния в модельных растворах кремниевой кислоты методами СФ и ААС-ЭТА

Из рис. 1 видно, что концентрация кремния, определённая методом СФ в области pH 1–9, значительно ниже концентрации кремния, установленной методом ААС, то есть в растворе присутствуют полимерные формы кремнекислоты, не детектируемые спектрофотометрическим методом. В щелочной среде (pH > 10) концентрация кремния, определённая методами СФ и ААС, практически совпадает с исходной концентрацией модельного раствора ($20,0 \pm 2,2$ мг/дм³), что указывает на присутствие в растворе только мономерно-димерных форм кремнекислоты. Очевидно, что установленная методом ААС концентрация кремния во всём интервале pH практически совпадает с исходной концентрацией модельного раствора, следовательно, метод ААС позволяет контролировать все формы кремниевой кислоты.

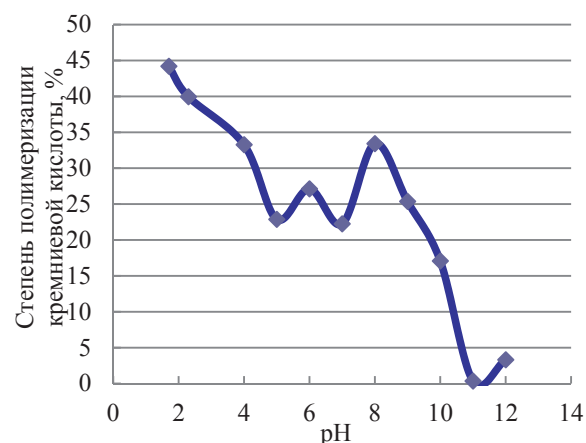


Рис. 2. Зависимость степени полимеризации кремниевой кислоты от pH раствора

Поскольку ортокремниевая кислота неустойчива и легко подвергается поликонденсации, по разности концентраций кремния была проведена оценка её степени полимеризации (СП, %) (рис. 2).

Зависимость, представленная на рис. 2, имеет сложный характер. В кислой среде (рН 2–5) степень полимеризации кремнекислоты уменьшается с понижением кислотности раствора, а в области рН 8–9 снова наблюдается повышение доли поликремниевых кислот. Максимальную степень полимеризации кремнекислот в слабощелочной среде в работе [3] авторы связывали с образованием полимерных анионных форм.

Для изучения возможности удаления из раствора различных форм кремния применяли метод мембранного разделения. В табл. 1 приведены результаты определения кремния в растворах с разным значением рН и степени его отделения после фильтрования через исследуемые мембраны. По-видимому, на мембране с диаметром пор 0,45 мкм задерживаются только полимерные высокомолекулярные формы кремнекислоты, а на мембране с меньшим размером пор (0,05 мкм) – полимерные низкомолекулярные кремниевые кислоты и, возможно, её димерные формы, так как мономерная ортокремниевая кислота, преобладающая в растворе с рН 11, полностью проходит через исследуемые мембраны.

Таблица 1. Результаты мембранного разделения кремния в модельных растворах кремнекислоты с различным значением рН ($c(\text{Si})_{\text{исх.}} = 20,0 \text{ мг/дм}^3$)

рН пробы	Концентрация кремния в исходном растворе, мг/дм ³		СП, %	Концентрация кремния после фильтрования через мембраны, мг/дм ³		Степень отделения кремния, %	
	ААС	СФ		0,45 мкм	0,05 мкм	0,45 мкм	0,05 мкм
2,3	18,5	12,3	31,0	15,9	13,4	20,0	33,0
8	19,5	13,7	29,0	16,3	11,7	19,0	41,0
11	19,9	21,6	0	20,5	20,0	0	0

Для оценки доли анионных кремнекислородных форм использовали анионит АВ-17-8, Cl⁻-ф., а для очистки воды от растворимых соединений кремния ионообменник переводили в OH⁻-форму, поскольку при этом возможно поглощение не только анионов, но и молекулярных форм кремнекислоты вследствие её нейтрализации в фазе ионита OH⁻-ионами: $\text{ROH} + \text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{RH}_3\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

В слабощелочной среде (рис. 3), по-видимому, происходит незначительная сорбция полимерных анионных форм, что согласуется с результатами, представленными на рис. 2. При рН > 10 степень ионообменного поглощения кремния анионитом резко возрастает вследствие увеличения степени диссоциации кремнекислоты.

Результаты исследования модельных растворов были использованы для оценки степени поликонденсации кремнекислородных соединений в реальных объектах. С этой целью был проведён

анализ более десятка проб подземных вод и р. Томь на определение концентрации кремния методами СФ и ААС. Рассматриваемые воды преимущественно нейтральные, реже слабощелочные, характеризующиеся значениями рН от 6,6 до 7,8.

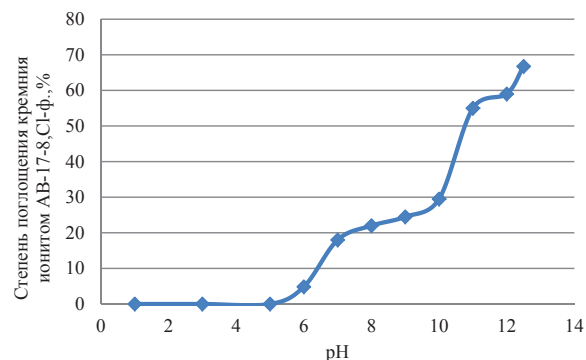


Рис. 3. Зависимость степени сорбции анионных форм кремнекислоты анионитом АВ-17-8, Cl⁻-ф. от рН раствора

Концентрация кремния в рассматриваемых водах изменяется от 5,13 до 15,50 мг/дм³ (табл. 2). Минимальная концентрация наблюдается в р. Томь, которая значительно ниже, чем в подземных водах, однако она соответствует кларку речных вод. Концентрация кремния в подземных водах изменяется от 7,33 до 15,50 мг/дм³.

Результаты анализа показывают, что формы растворимых соединений кремния в водах разнообразны и в большинстве случаев определяются ландшафтно-геохимическими условиями формирования состава вод. Это доказывает тот факт, что данные анализа методов СФ и ААС сильно различаются. По разнице результатов определения концентрации кремния провели оценку СП, % кремниевых кислот. Видно, что самая высокая степень поликонденсации (38 %) наблюдается в воде, имеющей большую минерализацию. Это может быть следствием образования как полимерных кислот (~25 %, рис. 2), так и коллоидного раствора (гидрозоля), устойчивость которого поддерживается высоким уровнем концентраций – HCO_3^- , Cl^- (табл. 3). Доля анионных форм кремниевых соединений согласуется с кислотностью вод.

Таблица 2. Результаты определения концентрации кремния в природных водах методами СФ и ААС и оценки доли его различных форм

№ пробы	Привязка	рН	Минерализация	Концентрация кремния, мг/дм ³		СП, %	% сорбции на АВ-17-8, Cl ⁻ -ф.
				СФ	ААС-ЭТА		
1	Скв. 4 (около оз. Песчаное)	7,4	237,0	14,9	15,5	4,0	22,0
2	Скв. 1	6,7	352,0	6,4	7,3	12,0	18,0
3	Скв. 2	7,8	439,0	13,5	16,4	18,0	37,0
4	Скв. 3	6,6	1042,0	6,0	10,5	38,0	18,0
5	р. Томь	7,8	361,0	5,1	6,0	15,0	36,0

Таблица 3. Химический состав исследуемых вод, мг/дм³ (*мг-экв/ дм³)

Привязка	pH	Минерализация	CO ₂	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	ОЖ*	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Скв. 4 (около оз. Песчаное)	7,4	237,0	7,2	171,0	<2,0	1,4	2,7	32,0	13,4	11,1	0,9
Скв. 1	6,7	352,0	62,0	207,0	10,6	3,4	2,5	30,0	12,2	25,4	0,3
Скв. 2	7,8	438,0	3,6	171,0	<2,0	133,0	2,9	32,0	15,9	78,9	4,4
Скв. 3	6,6	1042,0	60,0	85,0	8,0	586,0	11,3	120,0	65,0	110,0	8,0
р. Томь	7,8	361,0	12,0	268,0	5,0	2,5	4,0	66,0	8,5	8,1	2,5

ОЖ* – общая жесткость.

В скважинах 2 и 4 концентрация кремния превышает значение ПДК для питьевых вод. Чтобы использовать эти воды для целей водопользования, необходимо провести предварительную водоподготовку с целью уменьшения концентрации кремния.

По результатам работы были опробованы способы очистки воды от растворимых соединений кремния, включающие её фильтрование через мембраны с различным диаметром пор и анионообменную колонку. Результаты, представленные в табл. 4, показывают, что для очистки воды нецелесообразно использовать мембраны с диаметром пор 0,45 мкм. Фильтрование воды через мембрану с размером пор 0,05 мкм позволяет удалить ~20 % кремния, а методом ионного обмена – ~80 %.

Таблица 4. Результаты очистки подземной воды от растворимых соединений кремния мембранным и ионно-обменным способами

№ пробы	Концентрация кремния в фильтрате, мг/дм ³			
	Мембранное разделение		Ионный обмен	
	0,45 мкм	0,05 мкм	AB-17-8, Cl ⁻ -ф.	AB-17-8, OH ⁻ -ф.
1	15,0	12,1	12,8	2,5
4	10,7	8,3	8,2	1,7

Проведя последовательное фильтрование воды через мембрану (0,05 мкм), затем через колонку с анионитом АВ-17-8, ОН⁻-ф., удаётся добиться глубокой степени очистки воды от кремния (<0,1 мг/дм³).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Санитарные правила и нормы. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М.: Минздрав России, 2002. – 62 с.
2. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970. – 488 с.
3. Страхов Н.М. Геохимия кремнезема. – М.: Наука, 1964. – 420 с.
4. Рыженко Б.Н., Хитаров Н.И. К вопросу о форме кремнезема в водных растворах // Геохимия. – 1968. – № 8. – С. 957–961.
5. Варшал Г.М., Драчева Л.А., Ксензенко В.И., Замкина М.С. Количественное определение различных форм кремниескислоты в поверхностных водах // Материалы XXV гидрохимического совета. – Новочеркасск, 1972. – С. 33–35.

Выводы

1. При определении кремния в природных водах предпочтительнее использовать метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией, который дает информацию о его общей концентрации в широком диапазоне pH; метод спектрофотометрии дает достоверные данные о концентрации кремния только в сильнощелочных средах.
2. Методом мембранного разделения на модельных растворах проведена оценка доли полимерных форм кремниевых кислот, которая в интервале pH 2-8 составляет 20...40 %.
3. Методом ионообменной хроматографии на колонке с анионитом АВ-17-8, Cl⁻-ф. установлено, что в слабощелочной среде степень сорбции кремнекислородных форм не превышает 20 %, при pH>10 она возрастает до 50...70 %, по-видимому, вследствие увеличения степени диссоциации кремниескислоты.
4. Показано, что последовательное фильтрование воды через мембрану с размером пор 0,05 мкм и ионообменную колонку с анионитом АВ-17-8, ОН⁻-ф. является эффективным способом её очистки от растворимых соединений кремния.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В.37.21.1544 «Исследование процессов перераспределения химических элементов во вторичных потоках рассеяния в связи с совершенствованием методики поисков месторождений полезных ископаемых» и Госзадания «Наука».

6. Матыченков В.В., Бочарникова Е.А., Кособрюхов А.А., Биль К.Я. О подвижных формах кремния в растениях // ДАН РАН. – 2008. – Т. 418 (2). – № 2. – С. 279–281.
7. РД 52.24.433–2005. Руководящий документ. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. МВИ фотометрическим методом в виде желтой формы молибденовокремниевой кислоты. – Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, 2004. – 25 с.
8. Камбалина М.Г., Пикула Н.П. Атомно-абсорбционное определение содержания кремния в природных водах // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 120–124.

Поступила 23.05.2013 г.

UDC 546.28:[543.3+543.422]

ON THE ISSUE OF METHODS FOR DETERMINING SILICON SOLUBLE COMPOUNDS IN WATER AND THE TECHNIQUES OF ITS DESILICONIZATION

M.G. Kambalina, L.N. Skvortsova*, I.S. Mazurova*, N.V. Guseva

Tomsk Polytechnic University

*Tomsk State University

The paper demonstrates the possibility to apply the methods of membrane and ion-exchange division to estimate a part of monomeric-dimeric, polymeric and anionic silicon forms. The authors have studied the influence of pH solution on quantitative ratio of silicon various forms. The subsequent water filtration through the membrane with pore diameter of 0,05 μm and then through the column with anion-exchange resin AV-17-8, OH^- -f was proposed for desiliconization. It was ascertained that the method of atomic-absorption spectroscopy with electrothermal atomization is preferred to be used to determine the overall concentration of silicon soluble compounds in natural waters. The comparison of the analysis results by the methods of a atomic-absorption spectroscopy and spectrophotometry allows obtaining the information on the ratio of monomeric-dimeric and polymeric silicon forms.

Key words:

Analysis, soluble compounds of silicon, form of silicon, natural water, ionic exchange, membrane division.

REFERENCES

1. *Sanitarnye pravila i normy. SanPiN 2.1.4.1074-01. Pityevaya voda. Gigenicheskie trebovaniya k kachestvu vody tsentralizovannykh sistem pityevogo vodosnabzheniya. Control kachestva* (Sanitary Standards. SanPin 2.1.4.1074-01. Drinking water. Hygienic requirements to water quality in centralized drinking water supply systems. Quality control). Moscow, Minzdrav Rossii, 2002. 62 p.
2. Reznikov A.A., Mulikovskaya E.P., Sokolov I.Yu. *Metody analiza prirodnykh vod* (Natural water analysis). Moscow, Nedra, 1970. 488 p.
3. Strakhov N.M. *Geokhimiya kremnezema* (Geochemistry of silicon oxide). Moscow, Nauka, 1964. 420 p.
4. Ryzhenko B.N., Khitarov N.I. *Geokhimiya*, 1968. 8, pp. 957-961.
5. Varshal G.M., Dracheva L.A., Ksenzenko V.I., Zamkina M.S. *Koличественное определение различных форм кремнекислоты в поверхностных водах* (Quantitative estimation of silica various forms in surface water). Novocherkassk, XXV Hydrochemical Council, 1972. pp. 33-35.
6. Matychenkov V.V., Bocharnikova E.A., Kosobryukhov A.A., Bil K.Ya. *DAN RAN*, 2008. 418 (2), 2, pp. 279-281.
7. RD 52.24.433-2005. *Rukovodyashchiy dokument. Massovaya kontsentratsiya kremniya v poverkhnostnykh vodakh sushi. MVI fotometricheskim metodom v vide zheltoi formy molibdenovokremnievoy kisloty* (Regulation document. Silicon mass concentration in surface water. Measuring by photometric technique in yellow form of molybdene-silicic acid). Rostov-na-Donu, GU GKHI, 2004. 25 p.
8. Kambalina M.G., Pikula N.P. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012. 320, 3, pp. 120-124.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУБЛИМАЦИИ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТА АММОНИЯ

А.С. Федин, Ф.А. Ворошилов*, А.С. Кантаев*, О.А. Ожерельев

Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»

*Томский политехнический университет

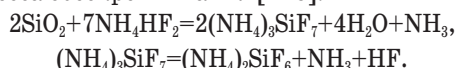
E-mail: fedinas@sibmail.com

Исследованы термические свойства очищенного гексафторосиликата аммония, полученного по безводной фтораммонийной схеме. Методом термогравиметрии изучены стадии сублимации в интервале температур 20...500 °С. Изучены закономерности влияния скорости нагрева образца и геометрии испарителя на температурный режим нагрева и сублимации гексафторосиликата аммония. Предложены возможные варианты совершенствования оборудования для повышения эффективности нагрева и испарения.

Ключевые слова:

Гексафторосиликат аммония, сублимационная очистка, технологические свойства, температура сублимации.

Гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (ГФСА) является продуктом взаимодействия диоксида кремния SiO_2 с гидродифторидом аммония NH_4HF_2 , что первоначально и определяло изучение свойств ГФСА для организации его удаления из технологической схемы при фтораммонийном вскрытии кварцсодержащих руд, то есть для осуществления процесса обескремнивания [1–5]:



Вместе с этим в публикации [6] рассматривался вариант использования ГФСА для последующего получения особо чистого диоксида кремния с содержанием примесей менее 0,001 мас. %, который далее можно применять для карботермического производства «солнечного кремния». Достижение такого уровня чистоты диоксида кремния предлагалось осуществлять через предварительную многоступенчатую сублимационную очистку ГФСА.

Целью настоящих исследований является изучение закономерностей процесса сублимации ГФСА для повышения его эффективности, а также для совершенствования сублимационного оборудования. Для достижения данной цели в статье рассматриваются результаты исследований стадий процесса его сублимации, а также зависимостей температурного режима сублимации от скорости нагрева и геометрии испарителя.

В качестве исследуемого образца был взят синтезированный ГФСА, полученный по безводной фтораммонийной схеме и очищенный от примесей многоступенчатой сублимационной очисткой.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что данный ГФСА является смесью соединений с основой из непосредственно гексафторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с примесями пента- и гептафторосиликатов NH_4SiF_5 и $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$, а также представляет собой смесь аллотропических модификаций:

- ~97 мас. % – α - $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с кубической кристаллической решеткой (криптогалит), термически стабильная модификация;
- ~3 мас. % – β - $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с гексагональной кристаллической решеткой (барарит), термически метастабильная модификация.

Методом масс-спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой было определено содержание примесей в очищенном ГФСА, не превышающее 0,015 мас. %, табл. 1.

Таблица 1. Химический состав гексафторосиликата аммония, мас. %

Содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	Содержание примесей					
	Общее	B	P	K	Cr	Ti
>99,985	<0,015	0,001	0,006	<0,001	<0,001	0,004

Для изучения закономерностей процесса сублимации ГФСА, а также зависимостей температурного режима его сублимации от скорости нагрева и геометрии испарителя были применены термические методы анализа с использованием совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора SDT Q600 (рис. 1). В качестве эталона в экспериментах использовался оксид алюминия, при этом печь продувалась аргоном. Эксперименты проводились при постоянном давлении (1 атм) и в интервале температур 20...500 °С. На рис. 2 приведена схема нагрева образца ГФСА.

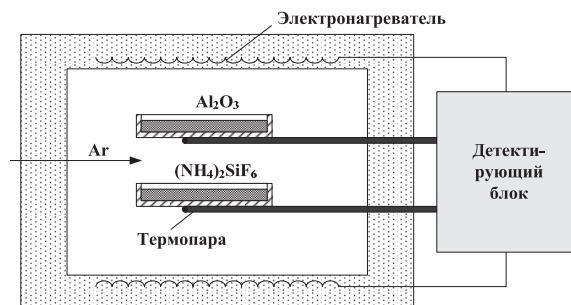


Рис. 1. Схема исследовательской установки с использованием анализатора SDT Q600

Для изучения зависимостей были взяты 3 типа нестандартных цилиндрических тиглей, которые с учетом заполнения отражали конструктивные особенности испарителей и представляли собой подобие тарелки, стакана и вертикального цилиндра (табл. 2).

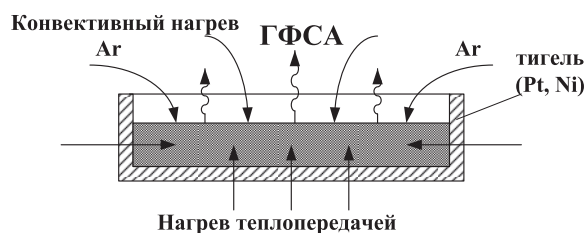


Рис. 2. Схема нагрева образца ГФСА

Таблица 2. Параметры используемых нестандартных тиглей

Тип тигля	Материал	Масса навески, мг	Внутренний диаметр, d , мм	Высота, мм	
				внутренняя, H	заполнения ГФСА, h
Тарелка	Pt	16,35...22,44	6,00	3,40	0,91...1,24
Стакан	Ni	12,83...17,78	4,00	2,40	1,60...2,21
Вертикальный цилиндр	Ni	9,32...10,30	2,00	8,50	4,64...5,13

На рис. 3 и 4 приведены примеры результатов синхронного (ТГА-ДТА) термического анализа ГФСА для экспериментов, проведенных при разных условиях.

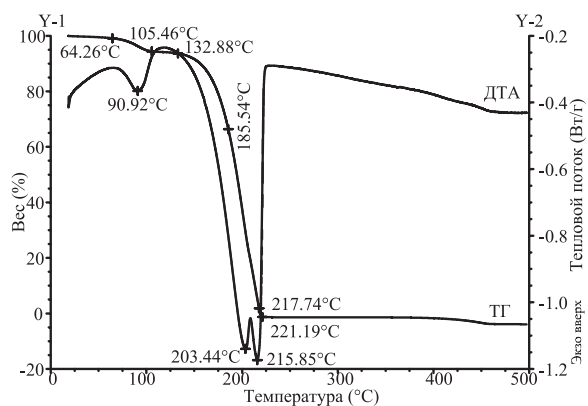


Рис. 3. Синхронный (ТГА-ДТА) термический анализ гексафторосиликата аммония с использованием платинового тигля $d=6$ мм и скоростью нагрева $1^\circ\text{C}/\text{мин}$

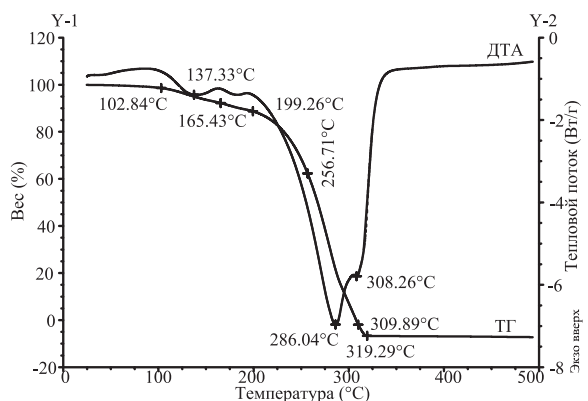


Рис. 4. Синхронный (ТГА-ДТА) термический анализ гексафторосиликата аммония с использованием никелевого тигля $d=2$ мм и скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$

Анализ результатов синхронного (ТГА-ДТА) термического анализа ГФСА показал:

- температурный режим процесса сублимации ГФСА существенно зависит от условий проведения эксперимента, например, интервал температур окончания сублимации в проведенных экспериментах составил $219,79...319,29^\circ\text{C}$;
- графики ТГ, несмотря на различные радиусы кривизны отдельных пиков, имеют общую типологию, благодаря чему могут быть использованы для проведения сравнительного анализа;
- графики ДТА имеют разную пиковую типологию, а также весьма существенный разбег в размерах теплового потока, что затрудняет их сравнительный анализ без предварительного проведения дифференциального расчленения математическим моделированием, а также без детального изучения механизма фазового перехода.

Для упрощения в настоящих исследованиях было решено не рассматривать графики ДТА и ограничиться анализом термогравиметрических зависимостей.

На рис. 5 приведен типичный график ТГ. Как показано на рис. 5, для проведения анализа закономерностей сублимации полученные зависимости были условно разбиты на 7 участков (зон), а также было выделено 6 характеристических точек, которые обозначают конец предыдущего и начало последующего участков.

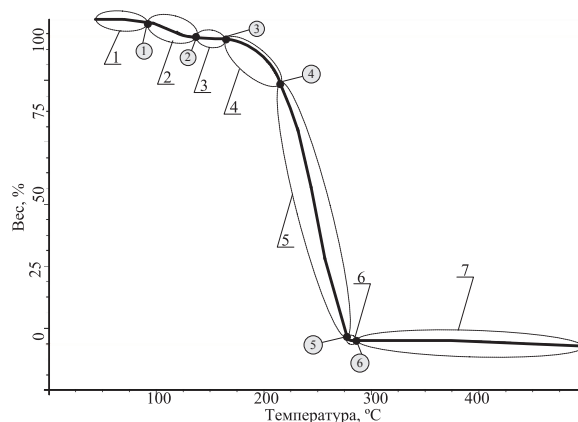


Рис. 5. Осредненный график термогравиметрического анализа гексафторосиликата аммония. Участки (зоны): 1) начального нагрева; 2) предвозгонки (десорбции); 3) вторая зона нагрева; 4) начальная зона сублимации; 5) интенсивной сублимации; 6) окончания сублимации; 7) перегрева. Характеристические точки: 1) начала десорбции; 2) окончания десорбции; 3) начала сублимации; 4) начала интенсивной сублимации; 5) пограничная точка сублимации; 6) завершения сублимации

Были использованы следующие обязательные критерии для выделения характеристических точек:

- 1 геометрический: характеристической точке на участке кривой ТГ соответствует место с минимальным значением радиуса кривизны;

- 2 геометрический: характеристической точкой на участке кривой ТГ является точка, угол между касательной и кривой в которой имеет максимум;
- математический: характеристической точке на участке кривой ТГ отвечает точка, в которой изменяется знак второй производной функции $m=f(T)$;
- физико-химический: характеристическая точка на участке кривой ТГ показывает место, в котором либо предположительно меняется основной процесс, определяющий изменение массы (десорбция, сублимация и т. д.), либо происходит его интенсификация.

Детальный анализ кривых ТГ дал следующие результаты:

- на участке начального нагрева (зона 1) наблюдался рост температуры образца практически без изменения массы образца и сублимировалось 0,26...1,42 мас. %;
- на участке предвозгонки (десорбции) (зона 2) предположительно происходила сублимация летучих примесей, а также десорбция аммиака и других сорбированных газов, сублимировалось 2,40...6,35 мас. %;
- во второй зоне нагрева (зона 3), так же как и в зоне начального нагрева, происходил рост температуры образца практически без изменения массы образца, при этом сублимировалось 0,49...3,52 мас. %;
- начальная зона сублимации (зона 4) характеризовалась непропорциональным ростом сублимирующейся части образца при повышении температуры, и сублимировалось 24,75...28,63 мас. %;
- в зоне интенсивной сублимации (зона 5), напротив, рост сублимирующейся части образца при повышении температуры носил ярко выраженный прямо пропорциональный характер и сублимировалось 62,70...71,17 мас. %;
- в пограничной точке сублимации (точка 5) от первоначального количества образца ГФСА оставалось 1,13...3,94 мас. %, а в точке завершения сублимации – на уровне нижнего предела определения весов, что также подтверждало высокую чистоту исследуемых образцов.

Поскольку при изучении механизма процесса сублимации ГФСА были выявлены прямые зависимости между температурным режимом сублимации и скоростью нагрева образца, а также геометрией испарителя, было решено внимательнее изучить данные закономерности.

Для проведения исследования зависимости температурного режима сублимации ГФСА от скорости нагрева, нагрев образца проводился в разных тиглях при кратных скоростях нагрева V_n (1, 3 и 10 °С/мин), при этом минимизировался разброс по высоте заполнения тигля. На рис. 6 и 7 показаны графики изменения температуры в характеристических точках при сублимации ГФСА для экспериментов с использованием платинового тигля $d=6$ мм и никелевого тигля $d=2$ мм.

В результате анализа полученных экспериментальных данных установлено:

- с увеличением скорости нагрева ГФСА растет и температура всех выделенных участков и характеристических точек, например, при скорости нагрева 1 °С/мин сублимация ГФСА началась при температурах 125,63...146,60 °С, при скорости нагрева 3 °С/мин – 147,29...169,71 °С, а при скорости нагрева 10 °С/мин – 170,22...199,26 °С;
- при увеличении скорости нагрева на 1 °С/мин приращение температуры в характеристических точках $\Delta T/\Delta V_n$ составляет $5,56 \pm 0,36$ °С.

Данная зависимость, вероятно, связана с неравномерностью внутреннего прогрева образцов, которая является следствием весьма низкой теплопроводности и температуропроводности, а также большой теплоемкости и термического сопротивления ГФСА.

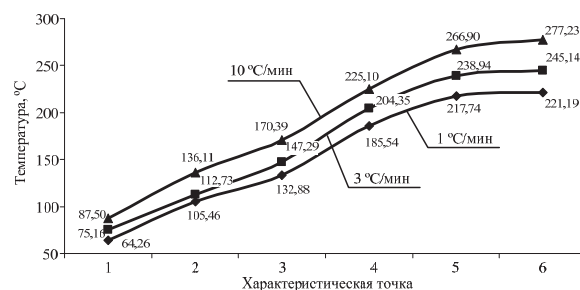


Рис. 6. Изменение температуры в характеристических точках при сублимации гексафторосиликата аммония и использовании платинового тигля $d=6$ мм

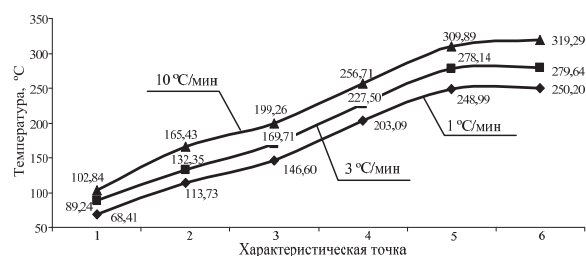


Рис. 7. Изменение температуры в характеристических точках при сублимации гексафторосиликата аммония и использовании никелевого тигля $d=2$ мм

Для изучения зависимости температурного режима сублимации от высоты слоя образца h и от геометрии испарителя F эксперименты проводились в разных тиглях с неодинаковым уровнем их заполнения ГФСА, при этом эксперименты группировались по скоростям нагрева (1, 3 и 10 °С/мин). На рис. 8 и 9 приведены графики изменения температуры в характеристических точках при сублимации ГФСА при скорости нагрева 1 и 10 °С/мин.

Проведение этих экспериментов сопровождалось рядом затруднений (в том числе для оценки влияния геометрии требовалось обеспечить одинаковый уровень заполнения тиглей, что при таких малых насыпках практически невозможно), это не позволило в полной мере произвести однозначную количественную дифференциацию влияния дан-

ных факторов между собой. Однако в результате анализа полученных экспериментальных данных было установлено:

- несмотря на то, что с увеличением высоты слоя образца ГФСА также растет и температура всех выделенных участков и характеристических точек, данная зависимость значительно менее выражена по сравнению с зависимостью от скорости нагрева, что позволяет при проведении оценочных расчетов пренебречь зависимостью $T=f(h)$;
- из трех рассмотренных вариантов форм испарителей (тарелка, стакан и вертикальный цилиндр) наиболее эффективным показал себя испаритель-тарелка, в котором сублимация ГФСА протекала при более низких температурах, тем не менее, в большинстве экспериментов испаритель-стакан ему практически не уступал.

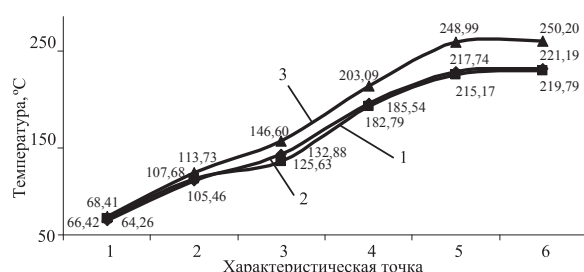


Рис. 8. Изменение температуры в характеристических точках при сублимации гексафторосиликата аммония при $V_n=1$ °C/мин: 1) платиновый тигель $d=6$ мм и $h=1,242$ мм; 2) никелевый тигель $d=4$ мм и $h=1,597$ мм; 3) никелевый тигель $d=2$ мм и $h=4,871$ мм

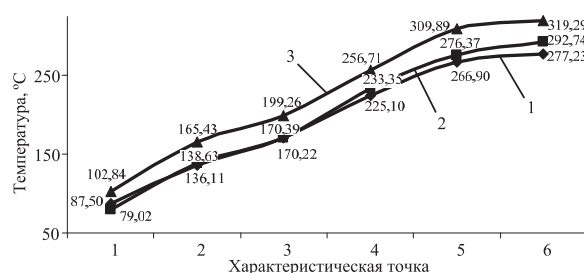


Рис. 9. Изменение температуры в характеристических точках при сублимации гексафторосиликата аммония при $V_n=10$ °C/мин: 1) платиновый тигель $d=6$ мм и $h=0,905$ мм; 2) никелевый тигель $d=4$ мм и $h=2,214$ мм; 3) никелевый тигель $d=2$ мм и $h=5,131$ мм

Сравнительный анализ рассмотренных зависимостей позволяет утверждать, что на всем протяжении сублимации ГФСА лимитирующими про-

цессами будут теплопередача и внутренний прогрев порошка. При этом процессы, связанные с массопереносом сублимирующегося ГФСА (диффузия паров, аэродинамическое сопротивление порошка, внутренняя десублимация и др.), практически не сказываются на эффективности сублимации.

Таким образом, при проектировании сублимационного оборудования для ГФСА следует особое внимание уделить равномерности прогрева порошка, для чего либо необходимо максимизировать удельную площадь нагрева ГФСА, либо в конструкции сублиматора предусмотреть элементы, позволяющие повысить продуктивность внутреннего прогрева. Кроме того, для повышения эффективности нагрева порошка целесообразно осуществлять с наименьшей скоростью, что не только позволит проводить процесс при значительно более низких температурах и снизить энергозатраты, но и повысить эффективность очистки ГФСА от труднотлетучих примесей. В свою очередь выбор типа испарителя (тарелка или стакан) носит непринципиальный характер и определяется исходя из критериев целесообразности (например, упрощение или унификация оборудования), а также конструктивных особенностей аппарата.

Полученные данные будут использованы для проведения математического моделирования процесса сублимации ГФСА с целью количественного определения влияния каждого из факторов и внесения соответствующих уточнений в методику расчета и проектирования сублимационного оборудования для очистки ГФСА, а также для дополнения существующей физико-химической модели сублимационной очистки фторидов [7–9].

Выводы

В результате проведения исследований сублимации ГФСА установлено:

1. Сублимация ГФСА протекает через несколько участков, отвечающих за предварительный нагрев, десорбцию аммиака, возгонку фторида. На всех участках лимитирующими являются теплопередача от стенки испарителя и внутренний прогрев порошка. При этом процессы, связанные с массопереносом сублимирующегося ГФСА (диффузия паров, аэродинамическое сопротивление порошка, внутренняя десублимация и др.), практически не сказываются на эффективности сублимации.
2. Выбор температурного режима процесса сублимации в значительной степени зависит от скорости нагрева порошка и в меньшей – от высоты слоя ГФСА и геометрии испарителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Овсянникова А.А., Масленникова И.Г. Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – Вып. 8. – С. 1248–1251.
2. Андреев В.А., Буйновский А.С., Андреев А.А., Дьяченко А.Н. Обескремнивание топазового концентрата бифторидом аммония // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 30–34.
3. Демьянова Л.П., Буйновский А.С., Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н. Рациональная переработка кварцсодержащего сырья фторидным способом // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 77–81.
4. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Марусова Е.Ю. Термические свойства $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49. – № 12. – С. 1943–1947.
5. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Химические свойства $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50. – № 2. – С. 192–196.
6. Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 73–76.
7. Буйновский А.С., Софронов В.Л. Очистка веществ методом сублимации и десублимации. – Томск: Изд-во ТПИ им. С.М. Кирова, 1989. – 94 с.
8. Ожерельев О.А., Федин А.С. Физико-химическая модель сублимационной очистки фторидов Zr, Hf, Ti от примесей 3d-переходных металлов и её приложения. – Северск: Изд-во СГТИ, 2004. – 120 с.
9. Ozherelyev O.A., Kochubey D.I., Fedin A.S. Chemical-technological model of purification of zirconium and hafnium tetrafluorides // Advanced inorganic fluorides: Proc. of ISIF-2008, Vladivostok, 1–6 Sept., 2008. – Vladivostok: LAINS, 2008. – P. 110–113.

Поступила 20.03.2013 г.

UDC 544.3.01:661.689:661.686

THE RESEARCH OF AMMONIUM HEXAFLUOROSILICATE SUBLIMATION

A.S. Fedin, F.A. Voroshilov*, A.S. Kantaev*, O.A. Ozherelyev

Seversk Technological Institute

*Tomsk Polytechnic University

The authors have studied thermal properties of refined ammonium hexafluorosilicate obtained by anhydrous fluorine-ammonium scheme. The sublimation stages within the temperature range 20...500 °C were studied by thermogravimetric method. The authors have studied the laws of influence of sample heating rate and evaporator geometry on temperature conditions of heating and sublimation of ammonium hexafluorosilicate. Possible ways of improving the equipment for raising the efficiency of heating and evaporation were proposed.

Key words:

Ammonium hexafluorosilicate, sublimation purification, technological characteristics, sublimation temperature.

REFERENCES

1. Melnichenko E.I., Epov D.G., Krysenko G.F., Ovsyannikova A.A., Maslennikova I.G. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1996. 69, Iss. 8, pp. 1248–1251.
2. Andreev V.A., Buynovskiy A.S., Andreev A.A., Dyachenko A.N. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2007. 311, 3, pp. 30–34.
3. Demynova L.P., Buynovskiy A.S., Rimkevich V.S., Malovitskiy Yu.N. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010. 317, 3, pp. 77–81.
4. Melnichenko E.I., Krysenko G.F., Epov D.G., Marusova E.Yu. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2004. 49, 12, pp. 1943–1947.
5. Melnichenko E.I., Krysenko G.F., Epov D.G. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2005. 50, 2, pp. 192–196.
6. Borisov V.A., Dyachenko A.N., Kantaev A.S. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010. 317, 3, pp. 73–76.
7. Buynovskiy A.S., Sofronov V.L. *Ochistka veshchestv metodom sublimatsii i desublimatsii* (Substance purification by sublimation and desublimation techniques). Tomsk, TPI im. S.M. Kirova, 1989. 94 p.
8. Ozherelyev O.A., Fedin A.S. *Fiziko-khimicheskaya model sublimatsionnoy ochistki ftoridov Zr, Hf, Ti ot primesey 3d-perexodnykh metallov i eyo prilozheniy* (Physio-chemical model for purification of Zr, Hf, Ti fluorides from impurities of 3d-transition metals and its supplement). Seversk, SGTI, 2004. 120 p.
9. Ozherelyev O.A., Kochubey D.I., Fedin A.S. Chemical-technological model of purification of zirconium and hafnium tetrafluorides. *Advanced inorganic fluorides, Proc. of ISIF-2008*. Vladivostok, LAINS, 1–6 September 2008., pp. 110–113.

УДК 544.3.01:661.689:661.686

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСУБЛИМАЦИИ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТА АММОНИЯ

А.С. Федин, О.А. Ожерельев, Ф.А. Ворошилов*, А.С. Кантаев*, Т.В. Костарева

Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»

*Томский политехнический университет

E-mail: fedinas@sibmail.com

На опытно-промышленной установке изучены закономерности протекания десублимации гексафторосиликата аммония. Предложено объяснение механизма десублимации, которое было подтверждено серией исследований физико-механических свойств образцов десублиматов. Предложена конструкция усовершенствованного десублиматора – адвективный десублиматор циклонного типа.

Ключевые слова:

Гексафторосиликат аммония, сублимационная очистка, механизм десублимации.

На протяжении последних десятилетий все большее значение в промышленности и в народном хозяйстве в целом приобретают материалы на основе высоко- и особоочищенных веществ. При этом особое значение среди операций рафинирования приобрела сублимационно-десублимационная очистка.

Основными достоинствами сублимационно-десублимационной очистки являются более простой механизм процесса по сравнению с «водными» методами очистки, а также отсутствие обычно жидких отходов. Вместе с этим у способа имеется и ряд недостатков, в том числе повышенная температура процесса.

Следует отметить особую трудность, которой отличается аппаратное оформление процесса десублимации. Так, в результате процесса необходимо одновременно получить компактный и легко удаляемый из аппарата продукт, что часто на практике трудно реализовать.

Настоящая работа является частью комплекса исследований, направленных на изучение процесса сублимационной очистки различных фторидов, а также совершенствование соответствующего оборудования.

Цель настоящей работы – исследовать закономерности протекания процесса десублимации гексафторосиликата аммония (ГФСА) и на основании дополнительных исследований полученных образцов десублиматов объяснить механизм его десублимации, после чего предложить конструкцию усовершенствованного аппарата.

Исследования закономерностей протекания сублимации проводились на опытно-промышленной установке (рис. 1), состоящей из отдельных сублиматора и десублиматора, соединенных технологическим каналом. Материал аппаратов – алюминомагнийевый сплав АМг1.

Сублиматор представляет собой цилиндрический аппарат периодического действия тарельчатого типа. Исходный порошок равномерно размещается на серии тарелок, которые для удобства загрузки и улучшения теплопроводности приварены к стержню, который, в свою очередь, приварен к крышке аппарата. Сублимированный ГФСА через

технологический канал попадает в десублиматор – вертикальную цилиндрическую трубу, охлаждаемую через рубашку водой.

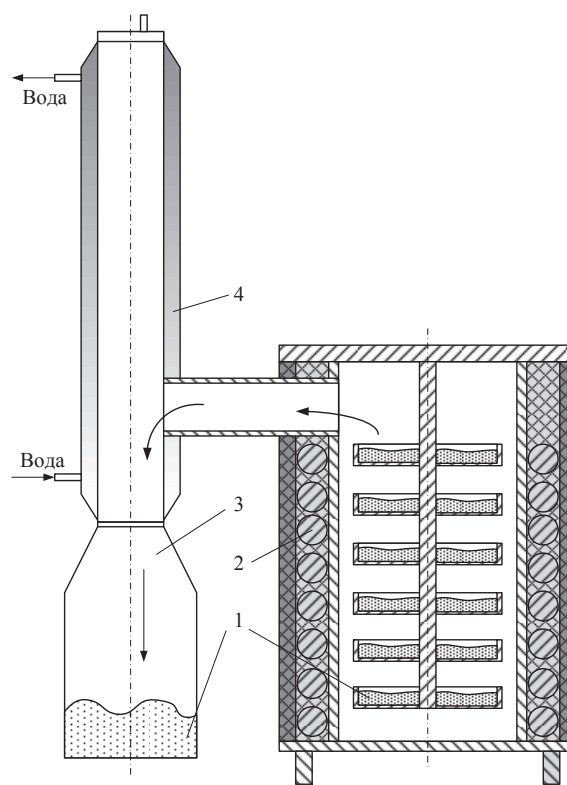


Рис. 1. Схема опытно-промышленной установки сублимационной очистки гексафторосиликата аммония: 1 – порошок гексафторосиликата аммония; 2 – печь; 3 – приемная емкость; 4 – холодильник-десублиматор

Опытные испытания установки показали, что даже при отсутствии конвективного газового потока в десублимации ГФСА преобладает объемная десублимация [1], в то время как на поверхности нижней части холодильника десублимируется лишь незначительная часть ГФСА. Это позволило предположить, что в случае ГФСА для зародышеобразования и дальнейшего роста поликристалла достаточно лишь наличия отрицательного адвективного температурного поля. Следует отметить, что подобное по-

ведение десублимации, по нашему мнению, возможно за счет того, что во время сублимации часть порошка из-за испарения и истирания диспергирует и в виде микрочастиц захватывается ядром газообразного потока, после чего переносится в десублиматор. При этом в десублиматоре данные микрочастицы начинают играть роль зародышеобразователя и провоцировать процесс десублимации.

Следует также отметить, что получаемый при поверхностной десублимации порошок представлял собой технологический брак, так как имел большое количество оплавов, спеков и различных стекловидных структур (рис. 2), и требовал дополнительной переработки. Таким образом, было решено в последующих конструкциях десублиматоров ГФСА по возможности исключить поверхностную десублимацию.

Для подтверждения предложенного механизма десублимации были проведены исследования физико-механических свойств полученных образцов десублиматов.

На первом этапе были проведены исследования гранулометрического состава с использованием ситового анализа. Поскольку десублимат ГФСА после одноступенчатой очистки являлся достаточно грубодисперсным, для его изучения был взят комплект сит с размерами ячеек 0,315...2 мм. При проведении ситового анализа грубодисперсного порошка ГФСА была выявлена высокая хрупкость частиц и измельчение его при контакте с поверхностью сит, а также друг с другом. Для определения истинного значения гранулометрического состава грубодисперсного порошка ГФСА была проведена серия экспериментов, в который бралось одинаковое количество навески 200 г, а также задавалась одинаковая амплитуда колебаний, равная 80 мин⁻¹, при этом время анализа $\tau_{ан}$ составляло 1...10 мин (табл. 1).

Поскольку измельчение ГФСА определялось целым рядом сложных физико-механических процессов, изучать которые представлялось нецелесообразным, было предложено рассмотреть измельчение частиц ГФСА не для отдельных фракций, а для системы в целом с использованием усредняющего

критериального параметра – средневзвешенного диаметра частиц $d_{ср}$. Средневзвешенный диаметр частиц $d_{ср}$ находился по следующей формуле [2]:

$$d_{ср} = m_1 d_1 + m_2 d_2 + \dots + m_n d_n = \sum m_i d_i,$$

где m – масса отдельной фракции; d – средний диаметр частиц фракции.

Таблица 1. Гранулометрический состав гексафторосиликата аммония после одноступенчатой очистки

Время анализа, $\tau_{ан}$, мин		Размер частиц, мм						$d_{ср}$, мм
		>2	1..2	0,63..1	0,5..0,63	0,315..0,5	<0,315	
10	Доля, мас. %	2,7	3,1	3,7	2,1	4,5	84,0	0,32
2		10,0	4,1	5,0	2,3	4,7	73,6	0,55
1		9,7	4,6	4,3	3,0	9,7	69,0	0,56

Проделав экстраполяцию значений средневзвешенного диаметра частиц $d_{ср}$, получили, что истинное значение $d_{ср}$ (т. е. при $\tau_{ан} \rightarrow 0$) составляет 0,58 мм.

Далее были проведены исследования гранулометрического состава ГФСА после многоступенчатой очистки, который представлял собой уже мелкодисперсный порошок, для чего был взят комплект сит с размерами ячеек 0,05...1 мм (табл. 2).

При проведении ситового анализа мелкодисперсного порошка ГФСА измельчение частиц выявлено не было, поэтому анализ был проведен только один раз. Средневзвешенный диаметр частиц $d_{ср}$ мелкодисперсного порошка ГФСА составил 0,14 мм.

Таблица 2. Гранулометрический состав гексафторосиликата аммония после многоступенчатой очистки

Размер частиц, мм	>1	0,1..1	0,08..0,1	0,05..0,08	<0,05
Доля, мас. %	3,4	3,1	47,2	43,1	3,2

Таким образом, гранулометрические исследования показали:

- хрупкость и способность к измельчению частиц ГФСА после малого количества операций сублимационного передела;



Рис. 2. Оплав и спек десублимата гексафторосиликата аммония

- наличие существенного естественного диспергирования порошка ГФСА в три и более раза при проведении большого числа сублимационных очисток.

В продолжение исследований физико-механических свойств десублимата ГФСА было решено определить насыпную плотность, плотность частиц, а также площадь удельной поверхности порошка ГФСА как после одноступенчатой, так и после многоступенчатой очистки.

Насыпная плотность ГФСА в свободной засыпке была измерена пикнометрическим методом и для всех образцов составила $0,70 \pm 0,02$ г/см³. При этом плотность частиц ГФСА, определенная пикнометрическим методом при использовании ацетона в качестве рабочей жидкости, для образцов после одноступенчатой очистки составила $1,88 \pm 0,2$ г/см³, а для образцов после многоступенчатой очистки – $1,92 \pm 0,14$ г/см³.

Исходя из этих результатов, сделаны следующие выводы:

- количество операций очистки и время хранения порошка ГФСА практически не сказываются на его насыпной плотности и плотности частиц;
- порозность дисперсного слоя ГФСА в свободной засыпке составляет $\sim 0,6$, а поскольку среднее значение порозности для монодисперсного слоя из шарообразных частиц не превышает 0,4, можно предположить, что такое высокое значение обусловлено тем, что частицы ГФСА после сублимации являются пористыми телами.

Подтверждением пористости частиц ГФСА также является тот факт, что при органолептическом осмотре свежего десублимата ГФСА обнаруживается сильный устойчивый запах аммиака. Так, по результатам измерений воздуха приповерхностного слоя ГФСА с использованием индикаторных трубок «Dräger NH₃ 5/a» и «Dräger Ammonia 5/b» и ручного аспиратора «Dräger Accuro» содержание аммиака составляет 400...450 ppm, т. е. 284...319,5 мг/м³. При этом длительно хранившийся порошок ГФСА не имеет никаких признаков наличия аммиака. Исходя из этого сделано предположение, что свежий порошок ГФСА в порах содержит адсорбированный аммиак, который со временем самопроизвольно десорбируется.

Для определения площади удельной поверхности порошка ГФСА был использован метод, основанный на измерении воздухопроницаемости слоя ГФСА при давлении, близком к атмосферному. Для определения возможного влияния времени хранения порошка ГФСА на площадь его удельной поверхности были также исследованы образцы естественным образом состаренного порошка ГФСА (хранившийся дольше 1 года), ранее тоже прошедшего многоступенчатую очистку.

В результате исследований, проводимых с использованием модификации прибора Товарова (рис. 3), значение площади удельной поверхности ГФСА составило:

- $5523,2 \pm 425,5$ см²/г для порошка после одноступенчатой очистки;
- $8591,3 \pm 1548,6$ см²/г для порошка после многоступенчатой очистки;
- $4383,8 \pm 273,2$ см²/г для состаренного порошка после многоступенчатой очистки.

Таким образом, при увеличении количества операций очистки площадь удельной поверхности порошка ГФСА постепенно увеличивается, а при длительном хранении существенно падает.

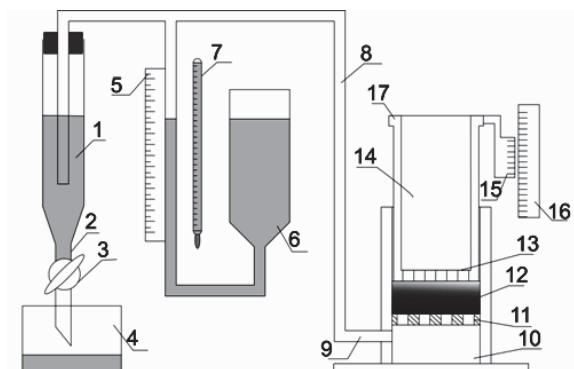


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для определения площади удельной поверхности: 1 – склянка Мариотта; 2 – наконечник; 3 – кран; 4 – стаканчик; 5 – одноколенный манометр; 6 – резервуар; 7 – термометр; 8 – резиновый шланг; 9 – штуцер; 10 – нижняя камера; 11 – опорная решетка; 12 – слой испытуемого измельченного материала; 13 – перфорированный диск; 14 – плунжер; 15 – нониус; 16 – шкала; 17 – фланец

Для полноты представлений о структуре десублимата далее были проведены ИК-спектрометрические исследования его полиморфного состава.

Известно, что ГФСА имеет 2 полиморфные модификации:

- α -(NH₄)₂SiF₆ (криптогалит) с кубической кристаллической решеткой, термически стойкая модификация;
- β -(NH₄)₂SiF₆ (барарит) с гексагональной кристаллической решеткой, термически метастойкая модификация.

Данные полиморфные модификации имеют сильно отличающиеся физические и термические свойства, в связи с этим характер протекания процессов сублимации и десублимации будет сильно зависеть от полиморфного состава порошка ГФСА. Анализ полиморфного состава проводился с использованием ИК-спектрометра Thermo Nicolet 5700. Для большей точности, а также для проверки возможной связи между размером частиц и полиморфным составом анализы были проведены в отдельности для каждой фракции порошка ГФСА, полученной ранее при ситовом анализе грубодисперсной смеси, прошедшей одноступенчатую очистку (рис. 4).

Для проведения расшифровки ИК-спектров, а также сопоставления и идентификации полиморфных модификаций использовалось специальное программное обеспечение «Omnis» с комплектом из 10 библиотек баз данных.

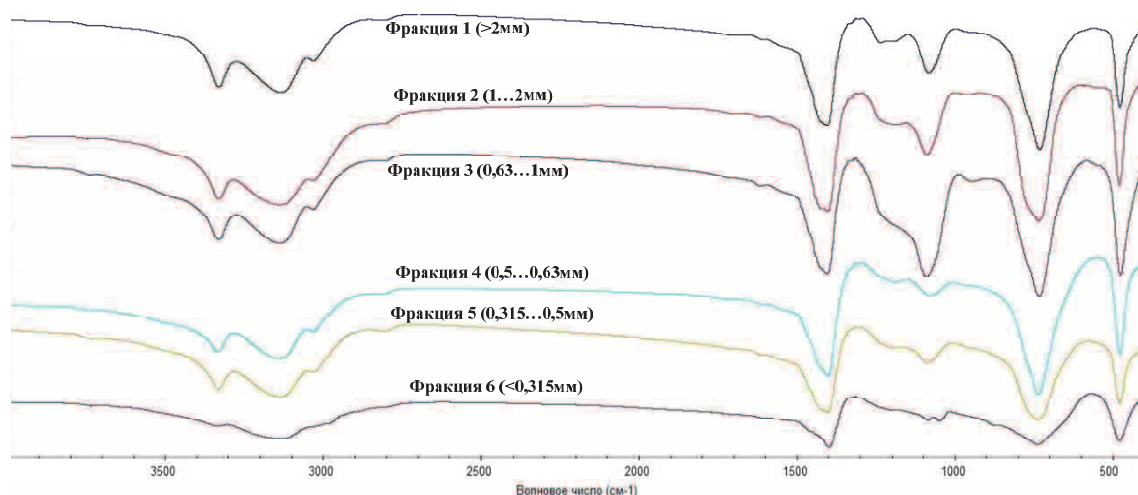


Рис. 4. ИК-спектры образцов десублимата ГФСА после одноступенчатой очистки

Результаты расшифровки ИК-спектров показали, что все фракции десублимата ГФСА после одноступенчатой очистки являются грубой полиморфной смесью. При этом фракции 1–5 ГФСА были идентифицированы преимущественно (совпад. ~74...80 %) как криптогалит, а фракция 6 – как барарит (совпад. ~70 %).

Проведенные ИК-спектрометрические исследования образцов десублимата ГФСА после многоступенчатой очистки показали, что они почти полностью состоят только из криптогалита (совпад. >90 %).

По результатам ИК-спектрометрических исследований были сделаны следующие выводы:

- полиморфный состав ГФСА после одноступенчатой сублимационной очистки (барарит: криптогалит) приблизительно соответствует пропорции 2:1, при этом криптогалит образует преимущественно крупные частицы, а барарит – мелкодисперсные;
- с увеличением числа переделов барарит постепенно переходит в криптогалит с одновременным снижением размеров его частиц.

Вместе с этим при детальном рассмотрении на ИК-спектрах была выделена серия полос в области 1000...1200 см⁻¹, которые в соответствии с литературными источниками [3–5] показывают наличие в исследованных образцах биядерного комплекса кремния Si₂F₇NH₂NH₃.

Таким образом, результаты физико-механических исследований десублиматов ГФСА подтвердили возможность их диспергирования и уноса в виде микрочастиц ядром газообразного потока, что лежало в основе предложенного в начале статьи предположения о преобладающем механизме десублимации ГФСА.

На основе объединенного анализа результатов исследований десублимации ГФСА на опытно-промышленной установке, а также других аналогичных аппаратах была предложена принципиально

новая конструкция десублиматора – адвективный десублиматор циклонного типа.

В данной конструкции сублимат ГФСА поступает в аппарат тангенциально и за счет повышенного давления на входе, а также наличия разности давления внутри аппарата возникает его центробежное вращение относительно обечайки аппарата, как в аппаратах типа «циклон». При этом имеющиеся на обечайке различные дефекты поверхности, такие как микротрещины, служат источником зародышеобразования. Последующий поток газовой фазы срывает данные микрокристаллы и возвращает их в газовое ядро, где и продолжается окончательное формирование поликристалла.

Для создания адвективного поля пониженных температур в центре десублиматора встроено холодильное устройство, охлаждаемое водой. Как и в случае с опытно-промышленной установкой, создаваемое адвективное поле провоцирует рост поликристаллов на поверхности микрочастиц, захваченных газовым потоком в слое порошка с испарителя десублиматора.

Данная конструкция десублиматора должна исключить рост поликристаллов на внутренних поверхностях и соответственно возникновение поверхностной десублимации.

Выводы

1. Изучение закономерностей протекания процесса десублимации гексафторосиликата аммония на опытно-промышленной установке показало преобладание объемной десублимации в адвективном поле пониженных температур.
2. В результате изучения физико-механических свойств порошков десублимата ГФСА установлено, что с увеличением количества операций очистки существенно уменьшается средневзвешенный диаметр частиц (более чем в 4 раза), при этом увеличивается площадь удельной поверхности (более чем в 1,5 раза).

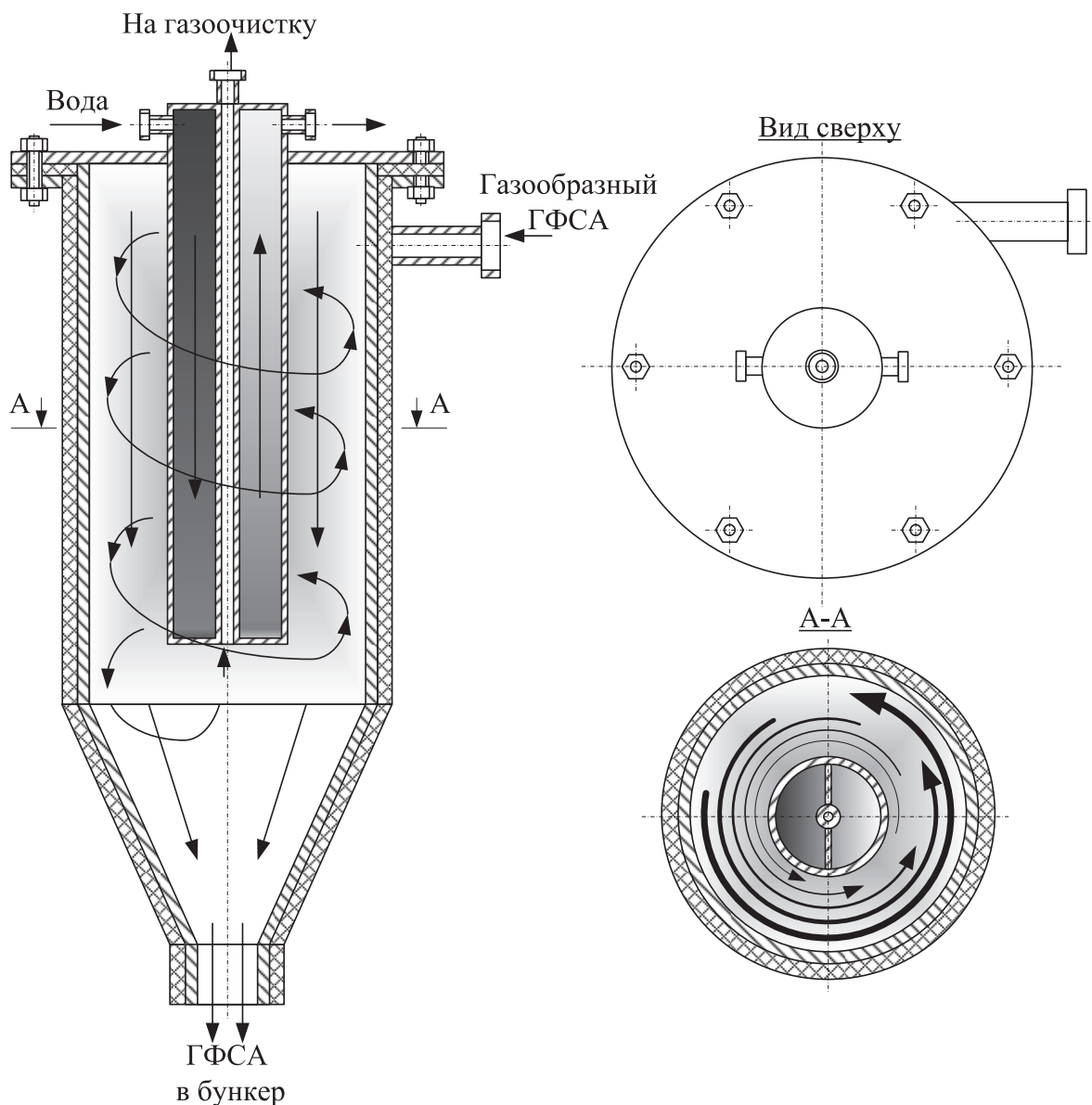


Рис. 5. Эскиз адвективного десублиматора циклонного типа

3. Разработана принципиально новая конструкция десублиматора – адвективный десублиматор циклонного типа. Предложенная конструкция десублиматора позволяет про-

водить в аппарате объемную десублимацию при отсутствии конвективного хладагента за счет формирования двух зон зародышеобразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 73–76.
2. Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов. – М.: Химия, 1988. – 352 с.
3. Jesih A., Rahten A., Benkić P., Skapin T., Pejov L., Petrushevski V.M. The crystal and molecular structure of $N_2H_5[M(N_2H_3COO)_3] \cdot H_2O$ ($M=Co, Zn$) isomorphous compounds – an X-ray crystallographic, vibrational spectroscopic and quantum-chemical study // J. Solid State Chem. – 2004. – V. 177. – P. 4482–4493.
4. Эннан А.А., Кац Б.М. Аддукты тетрафторида кремния // Успехи химии. – 1974. – Т. XLIII. – № 7. – С. 1186–1206.
5. Эннан А.А., Гаврилова Л.А., Гельмбольдт В.О. Дегидрофторирование комплексов тетрафторида кремния с азот- и кислородсодержащими донорными лигандами // Успехи химии. – 1986. – Т. LV. – № 9. – С. 1480–1494.

Поступила 20.03.2013 г.

UDC 544.3.01:661.689:661.686

THE RESEARCH OF AMMONIUM HEXAFLUOROSILICATE DESUBLIMATION

A.S. Fedin, O.A. Ozherelyev, F.A. Voroshilov*, A.S. Kantaev*, T.V. Kostareva

Seversk Technological Institute

*Tomsk Polytechnic University

The authors have studied the laws of ammonium hexafluorosilicate desublimation on a pilot production unit. The proposed explanation of desublimation was proved by a set of investigations of physical and mechanical properties of desublimated samples. The paper introduces the construction of the improved desublimator, cyclone type advective desublimator.

Key words:

Ammonium hexafluorosilicate, sublimation purification, desublimation process.

REFERENCES

1. Borisov V.A., Dyachenko A.N., Kantaev A.S. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010. 317, 3, pp. 73–76.
2. Mushtaev V.I., Ulyanov V.M. *Sushka dispersnykh materialov* (Dispersion material drying). Moscow, Khimiya, 1988. 352 p.
3. Jesih A., Rahten A., Benkič P., Skapin T., Pejov L., Petrusevski V.M. *J. Solid State Chem.*, 2004. 177, pp. 4482–4493.
4. Ennan A.A., Kats B.M. *Uspekhi khimii*, 1974. XLIII, 7, pp. 1186–1206.
5. Ennan A.A., Gavrilova L.A., Gelmboldt V.O. *Uspekhi khimii*, 1986. LV, 9, pp. 1480–1494.

УДК 546.79:615.849

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО НАНОКОЛЛОИДНОГО РАДИОФАРМПРЕПАРАТА
НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В.С. Скуридин, Е.С. Стасюк, В.Н. Варламова, А.С. Рогов, В.Л. Садкин, Е.А. Нестеров

Томский политехнический университет

E-mail: sv51946@rambler.ru

Исследованы закономерности адсорбции ^{99m}Tc (VII) на активированном гамма-оксиде Al_2O_3 . Показано, что сорбционная емкость оксида по радионуклиду зависит от его кислотной обработки. Проведены исследования процесса восстановления ^{99m}Tc (VII) до ^{99m}Tc (IV) в присутствии двухвалентного олова Sn (II) с целью определения необходимого и достаточного его количества, которое обеспечивало бы полную «восстанавливаемость» ^{99m}Tc в реакционной смеси. Проведено изучение процесса адсорбции восстановленного ^{99m}Tc на наноразмерном порошке гамма-оксида алюминия, и разработана методика получения нанокolloидов ^{99m}Tc (IV)- Al_2O_3 . Проведены предварительные медико-биологические испытания препаратов ^{99m}Tc (IV)- Al_2O_3 на экспериментальных животных с целью определения функциональной пригодности для скинтиграфической визуализации лимфатических узлов.

Ключевые слова:

Технеций-99м, наночастицы, коллоиды, радиофармпрепараты.

Введение

В существующей мировой практике нанокolloидные препараты, меченные короткоживущим радионуклидом технецием-99м (^{99m}Tc), достаточно широко используются для проведения диагностических исследований в онкологии, кардиологии, для обнаружения воспалительных заболеваний опорно-двигательного аппарата, нарушений анатомо-морфологической структуры при опухолях, циррозах, гепатитах и других заболеваниях.

Применение радиоактивных нанокolloидов в онкологии основано на возможности быстрого и эффективного выявления «сторожевых» лимфатических узлов (СЛУ), которые представляют собой первые лимфатические узлы, куда оттекает лимфа от злокачественной опухоли. Эти узлы, фильтруя афферент-

ную лимфу, становятся «капканом» для злокачественных клеток, поэтому их биопсия является объективным диагностическим критерием распространения злокачественного процесса. Оптимальным методом выявления областей локализации СЛУ является скинтиграфия или радиометрия с использованием меченных технецием-99м нанокolloидов [1].

Как правило, нанокolloидные препараты изготавливаются на основе соединений, образующих устойчивые гидрозоли. При этом решающим фактором успеха является не их химический состав, а размер наночастиц. Известно, например, что оптимальный размер частиц для проведения лимфоскинтиграфии составляет 20–100 нм. Такие частицы выводятся из тканей со скоростью, не позволяющей им проникать в кровяное русло. Напро-

тив, частицы с размерами менее 20 нм легко проходят в кровяное русло, что препятствует визуализации лимфоузлов [2].

Большая часть из известных нанокolloидных радиофармпрепаратов представляет собой простые неорганические комплексы ^{99m}Tc с сульфидами рения и сурьмы, получаемые по достаточно сложным технологиям. Вместе с тем проведенные нами предварительные исследования показали, что устойчивые коллоидные соединения могут быть получены более простым способом – путем проведения адсорбции восстановленного ^{99m}Tc на гамма-оксиде алюминия [3]. Исходной предпосылкой для использования оксида алюминия в качестве «носителя» метки ^{99m}Tc является его достаточно низкая токсичность в сочетании с хорошими адсорбционными свойствами, доступностью и низкой стоимостью. Вместе с тем исследования по получению меченного ^{99m}Tc нанокolloида на основе гамма-оксида Al_2O_3 до настоящего времени никем не проводились. Это и определило цель нашей работы – разработку метода получения нового радиофармпрепарата на основе γ -оксида алюминия.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали нанопорошок низкотемпературной (кубической) модификации гамма-оксида Al_2O_3 . Площадь удельной поверхности оксида составляла $320 \text{ м}^2/\text{г}$. По данным электронной микроскопии частицы имели неправильную форму и негладкую поверхность. Средняя их длина находилась в пределах 8–10 нм при диаметре 2 нм. Для проведения экспериментов исходную суспензию оксида алюминия готовили путем разведения навески ~ 5 мг гамма-оксида нанопорошка Al_2O_3 с диаметром частиц 7–10 нм в 10 мл воды. Для предотвращения частичного выпадения оксида в осадок дополнительно проводилась обработка суспензии в ультразвуковой ванне с последующей активацией поверхности гамма-оксида 0,05 М HCl . Полученный раствор коллоида имеет $\text{pH}=2$. Процесс адсорбции проводили в статических условиях путем смешивания 2 мл суспензии с 2 мл элюата с последующим введением Sn (II) из расчета 0,0175 мг/мл.

Определение размера меченных технецием-99м нанокolloидных частиц проводили по методике, основанной на измерении активности суспензии до и после ее фильтрации через фильтры с заданными размерами пор: 200, 100 и 50 нм. С этой целью отбирали по 3 пробы объемом 5 мкл из исходных растворов и фильтратов для последующего измерения их активности, а также пробы на хроматограммы для оценки содержания в фильтратах примеси непрореагировавшего ^{99m}Tc (VII) в исследуемом продукте. Для эксперимента использовались фильтры «Minisart» фирмы «Sartorius Stedim Biotech», материал встроенной мембраны – ацетат целлюлозы. Расчеты выхода продуктов с различными размерами частиц определяли по приведенным ниже формулам:

$$C_{220} = \frac{A_{\text{ис}} - A_1}{A_{\text{ис}}}; \quad C_{100} = \frac{A_1 - A_2}{A_1}; \quad C_{50} = \frac{A_2 - A_3}{A_2},$$

где $A_{\text{ис}}$ – активность исходной суспензии до фильтрации; A_1 – активность, измеренная после фильтрации через фильтр 200 нм; A_2 – активность после фильтрации через 100 нм; A_3 – активность, измеренная после фильтрации через 50 нм.

Определение радиохимической чистоты (РХЧ) получаемых нанокolloидных препаратов проводили методом тонкослойной хроматографии. Испытуемый образец с технецием-99м в объеме 5 мкл наносили на пластину с тонким слоем силикагеля типа «Sorbfil» размером $20 \times 150 \text{ мм}$, отступив от одного из краев на 15 мм (линия старта). После высушивания пятна пластину помещали в предварительно подготовленную хроматографическую камеру с ацетоном – высота слоя на дне камеры 1 см. Пластины выдерживали в течение 10 мин, промежутка времени достаточного для полного распределения подвижных пертехнетат-ионов ^{99m}Tc (VII) по длине хроматограммы. Полученную хроматограмму после высушивания при комнатной температуре обклеивали с двух сторон «липкой» лентой, и проводили ее сканирование на установке «Гамма-Скан-01А» по всей длине. При этом на мониторе компьютера получали информацию о местоположении максимумов пиков активности меченого соединения и несвязанного (непрореагировавшего) ^{99m}Tc .

Для получения исходного препарата ^{99m}Tc (элюата) в виде раствора натрия пертехнетата, ^{99m}Tc использовался хроматографический генератор « ^{99m}Tc -ГТ-ТОМ» производства ФТИ ТПУ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Перед проведением адсорбции тех или иных анионов на оксиде Al_2O_3 предварительно проводят его кислотную активацию с целью создания на его поверхности устойчивых центров адсорбции. В этой связи на первом этапе были найдены оптимальные условия кислотной обработки, которые бы обеспечивали максимальную величину адсорбции радионуклида.

Далее было проведено изучение адсорбционных характеристик оксида алюминия для различных поглощенных количеств соляной кислоты. Сорбционная емкость оксида алюминия в зависимости от количества поглощенной кислоты представлена на рис. 1.

Из этой зависимости следует, что максимум адсорбции – более 30 % от введенной активности радионуклида, наблюдается на оксиде с поглощенным количеством кислоты порядка $2 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Вместе с тем из полученных данных следует, что ^{99m}Tc , присутствующий в исходном элюате в высшей степени окисления (+7), не обладает высокой сорбционной способностью. Поэтому нами были проведены исследования по изучению адсорбции восстановленного технеция-99м, который, как известно, в более низких степенях окисления

является химически более активным. Для восстановления ^{99m}Tc (VII), присутствующего в исходном элюате ^{99m}Tc , использовали дигидрат хлорида олова (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

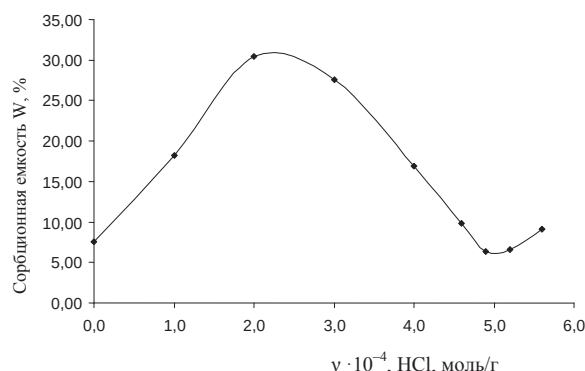


Рис. 1. Изменение сорбционной емкости оксида алюминия в зависимости от количества поглощенной соляной кислоты

В этой связи были проведены предварительные исследования по установлению необходимого и достаточного количества Sn (II), обеспечивающего полное восстановление ^{99m}Tc (VII) до ^{99m}Tc (IV) в элюате из $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ -генератора.

Для этого был приготовлен исходный раствор Sn (II) с концентрацией 7 мг/мл. Затем пробы исходного раствора Sn (II) объемом от 40 до 5 мкл были введены в подготовленные флаконы с элюатом ^{99m}Tc (РФП) объемом 2 мл, и лишь в последнем случае объем элюата ^{99m}Tc (РФП) был равен 4 мл. Концентрация олова в растворах определялась расчетным методом. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1. Изменение содержания ^{99m}Tc (VII) в элюате из $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ -генератора в зависимости от концентрации олова (II)

Концентрация (Sn (II)), мг/мл	Tc (VII), %
0,14000	0,0
0,10500	0,0
0,07000	0,7
0,03500	3,0
0,01750	7,0
0,00875	10,0

Из данных табл. 1 следует, что оптимальному количеству Sn (II) в реакционной смеси, обеспечивающему содержание ^{99m}Tc (VII) менее 10 %, соответствует значение в пределах от 0,00875 до 0,0175 мг/мл.

Во избежание гидролиза олова (II), приводящего к его окислению и снижению восстанавливающих свойств, в дальнейшем для приготовления нанокolloидного раствора планируется попробовать вместо раствора олова (II) его медицинский аналог — лиофилизат.

Для проведения исследований исходный нанокolloид оксида алюминия готовили путем разведения навески ~5 мг гамма-оксида нанопорошка

Al_2O_3 с диаметром частиц 7–10 нм в 10 мл воды. Так как часть оксида при этом выпадала в осадок, дополнительно проводилась обработка суспензии в ультразвуковой ванне до исчезновения видимого осадка. Для последующего активирования поверхности гамма-оксида проводили его кислотную обработку путем добавления во флакон 0,05 М HCl до значения $\text{pH}=2$. Для оценки радиохимического выхода фракций с заданным диаметром частиц осуществляли фильтрование получаемого продукта через фильтры «Minisart» фирмы «Sartorius Stedim Biotech» с диаметром пор 200, 100 и 50 нм.

Эксперимент проводили по следующей программе. К приготовленному раствору нанокolloида оксида алюминия объемом 2 мл было добавлено 2 мл препарата с предварительно восстановленным технецием-99м (используемая для восстановления концентрация Sn (II) составляла $C_{\text{Sn}}=0,0175$ мг/мл). После перемешивания полученную смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Последующее фильтрование данного продукта через фильтр 200 нм показало, что весь меченый коллоид ^{99m}Tc (IV)- Al_2O_3 имеет размеры более 200 нм. При этом содержание примеси невосстановленного ^{99m}Tc (VII) в фильтрате возросло от 5 (исходная смесь) до 56 % за счет того, что ^{99m}Tc (VII) плохо адсорбируется на оксиде и свободно проходит через фильтр.

Предварительные исследования по изучению влияния температуры на величину нанокolloида и радиохимическую чистоту препарата показали, что оптимальный температурный режим введения радиоактивной метки находится в пределах от 70 до 80 °C при 30-минутном нагревании.

Первой попыткой повлиять на размер частиц, образующихся в реакционной смеси, стало проведение «конкурентной» реакции взаимодействия ^{99m}Tc (VII) одновременно с оксидом алюминия и восстанавливающим агентом Sn (II). Для иницирования реакции использовали нагревание смеси, а также введение в реакционную смесь добавок аскорбиновой кислоты (АК) и желатина (Жел).

Для этого в первый флакон с раствором нанокolloиды алюминия ввели 10 мкл свежеприготовленного раствора Sn (II) с концентрацией $C_{\text{Sn}}=0,0175$ мг/мл.

Во второй флакон с раствором нанокolloиды алюминия сначала добавили 100 мкл АК с концентрацией 10 мг/мл, а затем 10 мл раствора Sn (II) с той же концентрацией.

В третий флакон с раствором нанокolloиды алюминия последовательно было добавлено 100 мкл АК, 10 мкл раствора Sn (II) с той же концентрацией, а за тем 100 мкл 10 % раствора желатина.

Затем все флаконы были нагреты на водяной бане (70...80 °C) в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры в ультразвуковой ванне было проведено фильтрование полученных продуктов через фильтры «Minisart» фирмы «Sartorius Stedim Biotech» с диаметром пор 200, 100 и 50 нм.

Результаты этих исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты проведенных исследований

Состав смеси	Актив- ность, имп.	Содержа- ние ^{99m}Tc (VII), %	РХЧ, %	Выход, %
$\text{Al}_2\text{O}_3 + ^{99m}\text{Tc} + \text{Sn (II)}$	549963	10	88	
Фильтрат 200	484907	15	85	82
Фильтрат 100	355591	8	85	62
Фильтрат 50	62917	54	42	5,9
$\text{Al}_2\text{O}_3 + ^{99m}\text{Tc} + \text{AK} + \text{Sn (II)}$	424128	8	92	
После нагревания	370179	1	99	
Фильтрат 200	245972	3	97	66
Фильтрат 100	79030	4	96	19
$\text{Al}_2\text{O}_3 + ^{99m}\text{Tc} + \text{AK} + \text{Sn (II)} + \text{Жел}$	383569	22	78	
После нагревания	383569	7	93	
Фильтрат 200	309761	9	91	77
Фильтрат 100	288059	7	93	76

Из представленной таблицы следует, что при отсутствии химических добавок выход меченого нанокolloида с размером менее 100 нм составляет 62 % при общей радиохимической чистоте продукта 85 %, а выход коллоида ≤ 50 нм – менее 6 %.

Введение в реакционную смесь аскорбиновой кислоты привело к повышению радиохимической чистоты «фильтрата 100 нм» до 96 %.

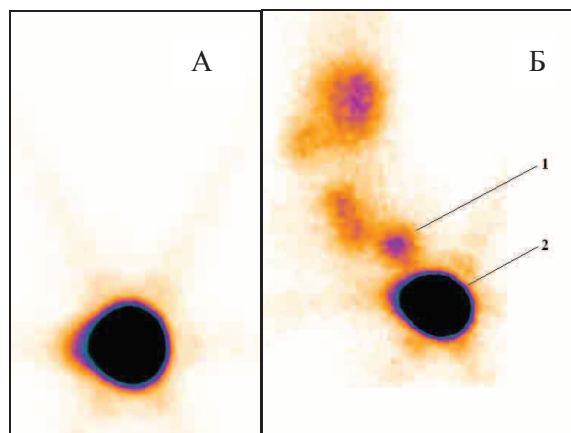


Рис. 2. Распределение препарата в организме крысы при введении суспензии $[\text{Al}_2\text{O}_3 + ^{99m}\text{Tc} + \text{AK} + \text{Sn (II)} + \text{Жел}]$: А) Сразу после введения препарата; Б) Через 120 мин после введения. 1 – лимфатический узел; 2 – место введения препарата

Медико-биологические испытания коллоидно-го препарата на основе оксида Al_2O_3 , меченого

^{99m}Tc , проводились в НИИ онкологии СО РАМН г. Томска на белых крысах-самцах линии «Вистар» массой 300...350 г. Сцинтиграммы тела животного, полученные через определенные промежутки времени, показаны на рис. 2.

На сцинтиграмме через 120 мин отчетливо просматривается сторожевой лимфатический узел, расположенный между мочевым пузырем и местом введения препарата. При этом уровень накопления препарата в лимфатическом узле составляет 1,63 % от общей введенной активности, что достаточно для его надежной визуализации. Полученный результат близко соответствует стандартным требованиям к подобным препаратам (0,5...1,7 %) и доказывает функциональную пригодность синтезированного нами меченого технецием-99м нанокolloида на основе гамма-оксида алюминия.

Выводы

По итогам проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. Исследованы закономерности адсорбции ^{99m}Tc (VII) на активированном гамма-оксиде Al_2O_3 . Показано, что сорбционная емкость оксида по радионуклиду зависит от его кислотной обработки. Установлено, что максимальная адсорбция ^{99m}Tc на оксиде наблюдается при поглощенном количестве кислоты $2 \cdot 10^{-4}$ моль/г.
2. Проведены исследования процесса восстановления ^{99m}Tc (VII) до ^{99m}Tc (IV) в присутствии двухвалентного олова. В результате установлено, что оптимальная концентрация восстановителя Sn (II) в РФП должна находиться в пределах от 0,00875 до 0,0175 мг/мл.
3. Впервые проведено изучение процесса адсорбции восстановленного ^{99m}Tc на наноразмерном порошке гамма-оксида алюминия.
4. Проведены предварительные медико-биологические испытания препаратов ^{99m}Tc (IV)- Al_2O_3 с целью изучения их распределения в организме экспериментальных животных и определения функциональной пригодности для сцинтиграфической визуализации лимфатических узлов. Уровень накопления препарата в лимфатическом узле составляет 1,5 % от общей введенной активности, что достаточно для его надежной визуализации.

Работа выполнена с использованием УСУ ИРТ-Т ФТИ ТПУ при финансовой поддержке Минобрнауки России по ГК 14.518.11.7036.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maza S. et al. Peritumoural versus subareolar administration of technetium-99m nanocolloid for sentinel lymph node detection in Breast cancer: preliminary results of a prospective intra-individual comparative study // QJ Nuc. Med. – 2003. – № 30/5. – С. 651–688.
2. Sampson C.B. Textbook of Radiopharmacy Theory and Practice. V. 3. 2nd ed. – Gordon and Breach, 1994. – 196 p.

3. Скуридин В.С., Стасюк Е.С., Садкин В.Л., Чибисов Е.В., Рогов А.С., Чикова И.В. Изучение статической и динамической адсорбции технеция-99м на оксиде алюминия // Известия ВУЗов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 10/2. – С. 294–300.

Поступила 24.04.2013 г.

PREPARATION OF A NEW NANOCOLLOID RADIOPHARMACEUTICAL BASED ON ALUMINUM OXIDE

V.S. Skuridin, E.S. Stasyuk, V.N. Varlamova, A.S. Rogov, V.L. Sadkin, E.A. Nesterov

Tomsk Polytechnic University

The authors have studied the regularities of ^{99m}Tc (VII) adsorption on activated gamma-oxide Al_2O_3 . The paper demonstrates that oxide radionuclide sorption capacity depends on its acid treatment. The reduction process of ^{99m}Tc (VII) to ^{99m}Tc (IV) with bivalent tin Sn (II) was studied to determine its required and sufficient amount which could maintain full ^{99m}Tc «reducibility» in the reaction mixture. The adsorption of ^{99m}Tc reduced on nanosized powder of aluminum gamma-oxide was investigated; and the technique for preparing ^{99m}Tc (IV)- Al_2O_3 nanocolloids was developed. The authors carried out the preliminary biomedical tests of ^{99m}Tc (IV)- Al_2O_3 compounds in animals to determine functional ability to radionuclide imaging of lymph glands.

Key words:

Technetium-99m, nanoparticles, colloids, radiopharmaceuticals.

REFERENCES

1. Maza S. Peritumoural versus subareolar administration of technetium-99m nanocolloid for sentinel lymph node detection in Breast cancer: preliminary results of a prospective intra-individual comparative study. *QJ Nuc. Med.*, 2003. 30/5, pp. 651–688.
2. Sampson C.B. *Textbook of Radiopharmacy Theory and Practice*. V. 3. 2nd ed. London, Gordon and Breach, 1994. 196 p.
3. Skuridin V.S., Stasyuk E.S., Sadkin V.L., Chibisov E.V., Rogov A.S., Chikova I.V. *Izvestiya vuzov. Fizika*, 2010. 53, 10/2, pp. 294–300.

УДК 665.7.032.57: 665.775

ИНИЦИИРОВАННЫЙ КРЕКИНГ ПРИРОДНОГО БИТУМА ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ

Е.Б. Кривцов, Н.Н. Свириденко, А.К. Головкин

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: john@ipc.tsc.ru

Представлены результаты термокрекинга высокосернистого битума Ашальчинского месторождения (Татарстан), предварительно обработанного озono-кислородной смесью. Установлены изменения вещественного и фракционного составов продуктов крекинга в зависимости от условий процесса. Выявлены характерные отличия состава жидких продуктов крекинга, полученных после предварительной обработки битума озono-кислородной смесью, от продуктов термокрекинга исходного битума.

Ключевые слова:

Природный битум, озон, крекинг, смолы, асфальтены.

Введение

Снижение объемов прироста запасов маловязких, так называемых «легких», нефтей во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и в России, вызывает необходимость вовлечения в хозяйственный оборот новых для нефтепереработки источников углеводородного сырья, в первую очередь тяжелых и сверхтяжелых нефтей и природных битумов [1]. Россия считается третьей после Канады и Венесуэлы страной по объемам тяжелых углеводородных ресурсов, которые по различным оценкам составляют от 6,3 до 3,4 млрд тонн. Проблема переработки тяжелых нефтей не является новой, однако по-прежнему остается актуальной. Сегодня на российских НПЗ нет приемлемых технологий переработки тяжелых нефтей и природных битумов: они смешиваются с легкой нефтью или дистиллятами и далее перерабатываются по

стандартным схемам. В современной нефтеперерабатывающей промышленности широко распространены каталитические процессы глубокой переработки нефти, однако даже они не обеспечивают достаточно привлекательные технико-экономические показатели при переработке тяжелых видов углеводородного сырья [2].

Одной из важнейших проблем, связанных с переработкой природных битумов, является высокое содержание в них высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье [3, 4]. Количество смол и асфальтенов определяет свойства как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы, а также агрегативную устойчивость природных битумов в условиях термолиза [5–9]. Данные соединения имеют высокую молекулярную массу,

склонны к конденсации и образованию кокса при переработке, дезактивируют катализаторы [10, 11]. Создание способов глубокой деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелых нефтей и природных битумов позволит решить основную проблему переработки тяжелого углеводородного сырья и сократить дефицит углеводородного топлива в будущем.

Целью данной работы являлось установление влияния комбинации процессов озонирования и крекинга битума Ашальчинского месторождения на выход фракций моторных топлив и масляных дистиллятов.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования взят битум Ашальчинского месторождения с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов – 32,4 % (СТО 1246-2011), серы – 4,57 % (ГОСТ Р 51947-2002), низким содержанием фракций, выкипающих от начала кипения до 200 °С (н.к.–200) – 4,6 % и 360 °С – 32,5 мас. % (ГОСТ 2177-99, метод Б). Краткая характеристика битума представлена в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика битума Ашальчинского месторождения

Показатель	Значение
Элементный состав, мас. %	
углерод	82,10
водород	10,41
сера	4,57
азот	1,05
кислород	1,87
H/C	1,52
Компонентный состав, мас. %	
масла	67,6
смолы	26,2
асфальтены	6,2
Фракционный состав, мас. %	
н.к., °С	109
н.к.–200	4,6
200–360	28,9
н.к.–360	32,5
остаток >360	67,5

Принципиальная схема проведения эксперимента по крекингу битума и анализу полученных продуктов представлена на рисунке.

Крекинг битума проводился в реакторах-автоклавах объемом 12 см³, навеска битума составляла 7 г, продолжительность крекинга варьировалась от 40 до 120 минут при температурах 350...450 °С. При проведении эксперимента фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с образцом, подготовленного к термолizu (взвешивание проводилось на аналитических весах фирмы ACCULAB ALC-210d4). После проведения термической обработки битума выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газовых про-

дуктов. После отбора жидких продуктов крекинга реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разница между массой реактора до эксперимента и после определялась как кокс.

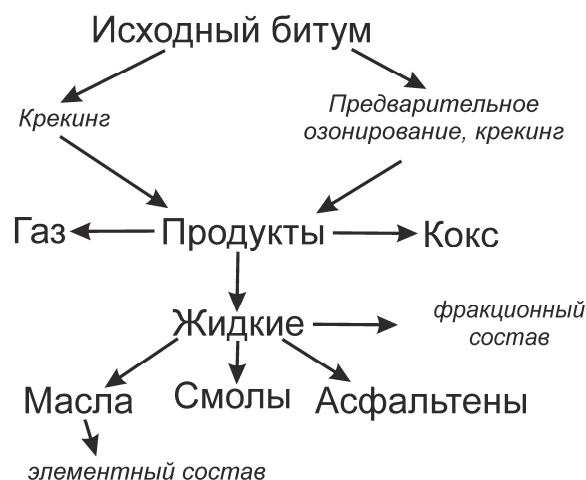


Рисунок. Схема эксперимента

Групповой состав исходного битума и жидких продуктов крекинга устанавливали по стандартной схеме (СТО 1246-2011). Содержание асфальтенов находили «холодным» методом Гольде, разбавляя навеску битума н-гексаном в объемном соотношении 1:40, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавший осадок. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета промывали его гексаном от масел и смол, затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, далее отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянного веса. Гексанный раствор присоединяли к деасфальтенизованному битуму, отгоняли избыток растворителя и оставшуюся часть мальтенов наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1:15), загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла н-гексаном, смолы – смесью этанола и бензола (1:1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителя из спирто-бензольного элюата устанавливали содержание в битуме силикагелевых смол.

Содержание дистиллятных фракций в исходном битуме и продуктах крекинга оценивали по данным термогравиметрического анализа. Термогравиметрический анализ проводили в воздушной среде на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия), фиксируя потерю массы образца аналитической пробы при повышении температуры до 360 °С со скоростью нагрева 10 град/мин.

Исходный битум обрабатывали озono-кислородной смесью на лабораторной установке, оснащенной реактором барботажного типа [12], объемная скорость подачи газовой смеси 31,15 дм³/ч. Сжатый кислород (техн., ОАО «ТНХК», г. Томск) из баллона подавался с объемной скоростью

31,15 л/ч в систему осушки и очистки газа, включавшую поглотители с серной кислотой и активированным силикагелем, и далее через калиброванный ротаметр в генератор озона, представляющий собой батарею из 12 трубок Берглю, питающихся параллельно переменным напряжением 14 кВ от повышающего трансформатора. Озоно-кислородная смесь, содержащая 3,66 г/м³ O₃, подавалась в реактор, высотой 350 мм и внутренним диаметром 20 мм. Внизу реактора встроены фильтр Шотта с диаметром пор 160 (d 160), который создавал поток мелких пузырьков для увеличения контакта газовой и жидкой фаз и способствовал интенсивному их барботажу через слой жидкости. Масса сырья, загружавшегося в реактор, составляла 20 г, время проскакивания пузырьков газа сквозь слой жидкости (время контакта фаз) – около 1 с. Расход озоно-кислородной смеси во всех опытах оставался постоянным. Вследствие высокой вязкости битума его озонирование проводили при температуре 90 °С. Контроль за количеством поглощенного озона осуществлялся на газовом анализаторе «Циклон 5.11». Суть метода заключается в избирательном поглощении озона УФ-излучения с длиной волны 254 нм.

Результаты и их обсуждение

Для определения реакционной способности компонентов битума была проведена серия экспериментов по крекингу с продолжительностью 60 минут при температурах 350, 400 и 450 °С (табл. 2). Термолиз битума при 350 °С приводит к увеличению количества асфальтенов на 0,9 %, содержание твердых продуктов крекинга (кокс) составило 0,9 мас. %. Концентрация смолистых компонентов снижается на 1,7 мас. %.

Таблица 2. Состав продуктов крекинга битума при различной температуре и продолжительности процесса

Условия крекинга °С, мин	S _{общ} в маслах, мас. %	Выход, мас. %			Состав жидких продуктов, мас. %		
		Газ	Жидкие	Кокс	Масла	Смоли	Асфальтены
Исходный битум	3,54	0,0	100,0	0,0	67,6	26,2	6,2
350, 60	3,36	0,0	99,1	0,9	67,5	24,5	7,1
400, 60	3,31	0,0	98,9	1,1	69,3	23,0	6,6
450, 60	3,17	0,4	98,5	1,1	70,4	20,7	7,4
450, 100	3,12	1,0	97,2	1,8	70,2	19,7	7,3
450, 120	3,12	2,6	94,0	3,4	68,9	18,0	7,1

Увеличение температуры до 400 °С приводит к увеличению содержания масляных компонентов на 1,8 %, а сумма высокомолекулярных компонентов битума снижается: содержание смол падает на 1,5 %, асфальтенов – на 0,5 мас. %. Видимо, это обуславливается увеличением образования кокса, а также разрушением смолистых компонентов с образованием более легких продуктов.

При температуре 450 °С глубина деструкции смолистых компонентов значительно возрастает – общее содержание падает на 5,5 % по сравнению с

исходным битумом, увеличивается общее количество масляных компонентов (на 3,8 %) и асфальтенов – на 1,2 мас. %. В составе продуктов крекинга присутствуют углеводородные газы, их выход составил 0,4 %, выход кокса составил 1,1 мас. %. Очевидно, что с увеличением температуры крекинга реакции распада высокомолекулярных соединений битума начинают преобладать над реакциями конденсации.

Анализ фракционного состава продуктов крекинга битума при различных температурах (табл. 3) показал, что при температуре 350 °С содержание фракции н.к.–200 практически не изменяется, а количество фракции н.к.–360 уменьшается на 2,9 мас. % по сравнению с их содержанием в исходном битуме. Увеличение температуры крекинга до 400 °С приводит к увеличению количества бензиновых фракций на 0,8 мас. %, а содержание фракций н.к.–360 сохраняется на уровне такового в исходном битуме. Эти результаты подтверждают, что при относительно невысоких температурах крекинга (350...400 °С) идут преимущественно реакции агломерации и конденсации высокомолекулярных компонентов битума. Крекинг битума при температуре 450 °С в течении 1 часа позволяет увеличить выход фракций н.к.–360 всего на 5,5 мас. %. Вероятно, этого времени недостаточно для протекания реакций глубокой деструкции, в первую очередь смолистых компонентов битума.

Таблица 3. Фракционный состав жидких продуктов крекинга битума при различной температуре и продолжительности процесса

Условия крекинга °С, мин	T _{н.к.} °С	Фракционный состав, мас. %		
		н.к.–200	200–360	>360
Исходный битум	109	4,6	27,9	67,5
350, 60	117	4,5	25,1	70,4
400, 60	117	5,4	26,9	67,7
450, 60	113	7,2	30,8	62,0
450, 100	106	7,7	30,1	62,2
450, 120	103	8,3	29,6	62,1

Увеличение продолжительности крекинга до 100...120 минут (табл. 2) приводит к снижению содержания смол в жидких продуктах крекинга на 6,5 и 8,2 мас. % соответственно. Количество кокса в продуктах крекинга возрастает в 2,5 раза, что свидетельствует о протекании реакций конденсации высокомолекулярных соединений битума по направлению смолы→асфальтены→кокс.

Анализ фракционного состава жидких продуктов (табл. 3) показал, что, несмотря на снижение температуры начала кипения, при увеличении продолжительности процесса с 60 до 100 и далее до 120 минут увеличение содержания фракций НК–200 невелико – 0,5 и 1,1 мас. % соответственно. Содержание фракций 200–360 в этих условиях снижается приблизительно на 1 мас. %. Таким образом, увеличение продолжительности крекинга до 100...120 минут приводит к ухудшению качества получаемых жидких продуктов (по сравне-

нию с продолжительностью крекинга 1 час): увеличивается выход твердых и газообразных продуктов, снижается содержание масляных компонентов и дистиллятных фракций.

Одним из способов, позволяющих достичь более глубокой трансформации смолисто-асфальтовых компонентов в целевые продукты и, как следствие, увеличить выход дистиллятных фракций в процессе крекинга, является предварительное озонирование [12–14]. Известно, что озон чрезвычайно активно взаимодействует с полициклоароматическими углеводородами и сернистыми соединениями. Термически неустойчивые продукты озонирования являются инициаторами радикально-цепных процессов низкотемпературного крекинга [15].

Установлено [16], что оптимальным количеством озона для предварительной обработки битума Ашальчинского месторождения является 0,125 моль озона/кг битума. Состав продуктов крекинга предварительно озонированного битума при различной температуре представлен в табл. 4. Как отмечалось выше, при температуре 350 °С идут реакции конденсации и укрупнения продуктов озонирования смолисто-асфальтовых компонентов битума (содержание масел снизилось на 5,5 мас. %, содержание смол и асфальтенов возросло на 3,0 и 1,9 мас. % соответственно). Увеличение температуры крекинга озонированного битума до 450 °С (продолжительность крекинга 1 час) приводит к распаду продуктов озонирования, прежде всего смолистых компонентов, с образованием соединений с меньшей молекулярной массой. Выход смолистых компонентов снижается на 4,0, содержание масел увеличивается на 1,5, асфальтенов на 1,3 мас. %. Выход газообразных продуктов и кокса составил по 0,6 мас. %. Также следует отметить снижение содержания серы в маслах на 0,67 мас. %.

Таблица 4. Состав продуктов крекинга озонированного битума (0,125 моль озона/кг битума) при различной температуре и продолжительности процесса

Условия крекинга °С, мин	S _{общ} в маслах, мас. %	Выход, мас. %			Состав жидких продуктов, мас. %		
		Газ	Жидкие	Кокс	Масла	Смолы	Асфальтены
Исходный битум	3,54	0,0	100,0	0,0	67,6	26,2	6,2
350, 60	3,13	0,0	99,4	0,6	62,1	29,2	8,1
400, 60	2,86	0,4	99,0	0,6	62,8	27,1	9,1
450, 60	2,87	0,6	98,8	0,6	69,1	22,2	7,5
450, 40	2,82	0,4	99,0	0,6	64,2	27,1	7,7
450, 80	2,91	4,2	94,0	1,8	66,1	19,1	8,8
450, 100	2,87	9,9	86,2	3,9	63,5	13,7	9,0

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга озонированного битума показал, что крекинг при температурах 350...400 °С (табл. 5) приводит к снижению суммарного содержания фракций н.к.–360, а также к значительному увеличению температуры начала кипения – на 33 и 28 °С соответственно (по сравнению с исходным би-

тумом). Только при температуре крекинга 450 °С образуются дополнительные количества дистиллятных фракций. Приrost фракций н.к.–200 и н.к.–360 составляет 1,1 и 3,1 мас. % соответственно, температура начала кипения жидких продуктов снижается на 18 °С.

Продукты крекинга озонированного битума при 450 °С и продолжительности процесса 60 минут по своему составу оказались хуже, чем продукты крекинга собственно битума в таких же условиях. Таким образом, как и в случае с крекингом неозонированного битума продолжительности процесса в 1 час недостаточно для достижения достаточной глубины протекания реакций крекинга высокомолекулярных компонентов. Состав продуктов крекинга озонированного битума Ашальчинского месторождения (0,125 моль O₃/кг битума) при температуре 450 °С и различной продолжительности процесса представлен в табл. 4. Общей тенденцией является значительное снижение содержания смол (до 50 отн. %) и увеличение количества асфальтенов с увеличением продолжительности крекинга. При продолжительности крекинга в 40...60 минут количество газа и кокса незначительно, однако дальнейшее увеличение продолжительности процесса до 80...100 минут приводит к резкому увеличению выхода кокса – на 4,2 и 9,9 и газообразных продуктов – на 1,8 и 3,9 мас. % соответственно. Снижается количество масел (на 4 мас. %) и содержание серы в маслах (до 0,67 мас. %). Вероятно, при большой продолжительности крекинга озонированного битума в процессе термической деструкции вовлекаются не только смолисто-асфальтовые компоненты, но и сернистые соединения, содержащиеся в маслах.

Таблица 5. Фракционный состав жидких продуктов крекинга озонированного битума (0,125 моль озона/кг битума) при различной температуре и продолжительности процесса

Условия крекин- га °С, мин	T _{н.к.} °С	Фракционный состав, мас. %		
		н.к.–200	200–360	>360
Исходный битум	109	4,6	27,9	67,5
350, 60	142	3,4	26,7	69,6
400, 60	137	3,9	28,2	67,9
450, 60	91	5,7	30,0	64,3
450, 40	125	5,0	29,1	65,9
450, 80	98	8,3	31,4	60,3
450, 100	70	13,5	31,2	55,3

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга озонированного битума (табл. 5) показал, что увеличение продолжительности крекинга приводит к значительному росту содержания бензиновых (в три раза) и дизельных (на 12 отн. %) фракций. Температура начала кипения жидких продуктов снижается на 39 °С по сравнению с исходным битумом. Вероятно, столь высокий приrost содержания дистиллятных фракций обусловлен не только глубокой деструкцией продуктов озонирования

смола, но и инициированным крекингом сернистых соединений, содержащихся в маслах.

Выводы

- Установлено, что в составе высокомолекулярных соединений битума Ашальчинского месторождения преобладают смолистые компоненты – 26,2 мас. %. Показано, что при температурах термической обработки 350...400 °С в составе продуктов крекинга преобладают высокомолекулярные соединения, а при температуре

450 °С – продукты реакций деструкции смол и асфальтенов.

- Крекинг озонированного битума (0,125 моль озона/кг) приводит к глубокому изменению состава жидких продуктов крекинга: увеличивается в три раза количество бензиновых фракций, на 12 отн. % – выход дизельных дистиллятов. Наблюдается существенное снижение температуры начала кипения жидких продуктов крекинга (на 39 °С), содержание серы в маслах падает на 20 отн. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дорохин В.П., Палий А.О. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире // Нефтепромышленное дело. – 2004. – № 5. – С. 47–50.
- Нефедов Б.К. Современные технологии переработки нефтяных остатков // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2007. – № 4. – С. 31–37.
- Кривцов Е.Б., Карпов Ю.О., Головкин А.К. Изменение структуры смол и асфальтенов битума месторождения Баян-Эрхэт в процессе акватермолиза // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 157–161.
- Rahmani S., McCaffrey W.C., Dettman H.D., Gray M.R. Coking Kinetics of Asphaltenes as a Function of Chemical Structure // Energy and Fuels. – 2003. – V. 17. – № 4. – P. 1048–1056.
- Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments // Energy and Fuels. – 2009. – V. 23. – № 9. – P. 4486–4495.
- Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M. Thermogravimetric Analysis Studies on the Thermal Stability of Asphaltenes: Pyrolysis Behavior of Heavy Oil Asphaltenes // Energy and Fuels. – 2008. – V. 22. – № 1. – P. 449–454.
- Savage P.E., Klein M.T., Kukes S.G. Asphaltene Reaction Pathways. 3. Effect of Reaction Environment // Energy and Fuels. – 1988. – V. 2. – № 5. – P. 619–628.
- Zhang C., Lee C.W., Keogh R.A., Demirel B., Davis B.H. Thermal and catalytic conversion of asphaltenes // Fuel. – 2001. – V. 80. – № 8. – P. 1131–1146.
- Dettman H., Inman A., Salmon S., Scott K., Fuhr B. Chemical Characterization of GPC Fractions of Athabasca Bitumen Asphaltenes Isolated before and after Thermal Treatment // Energy and Fuels. – 2005. – V. 19. – № 4. – P. 1399–1404.
- Ancheyta-Juarez J., Betancourt-Rivera G., Marroquin-Sanchez G., M. Perez-Arellano A., Maity S.K., Cortez Ma.T., Del Rio-Soto R. An Exploratory Study for Obtaining Synthetic Crudes from Heavy Crude Oils via Hydrotreating // Energy and Fuels. – 2001. – V. 15. – № 1. – P. 120–127.
- Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. Глубокая переработка нефти под невысоким давлением водорода // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 4. – С. 22–23.
- Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сивирлов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. – Томск: МГП «Раско», 1997. – 256 с.
- Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
- Лихтерова Н.М., Лукин В.В., Торховский В.Н., Фионов А.В. Превращения компонентов тяжелого нефтяного сырья под действием озона // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – № 4. – С. 32–36.
- Лихтерова Н.М., Лукин В.В., Торховский В.Н., Сазонов Д.С., Васильева Е.С., Кириллова О.И., Особенности озонирования средних дистиллятов нефти // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 4. – С. 18–22.
- Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Увеличение выхода дистиллятных фракций в термических процессах переработки природных битумов // Химия и химическая технология в XXI веке: Тезисы докладов XIII Всеросс. научно-практ. конф. имени профессора Л.П. Кулёва. – Томск, 14–17 мая 2012. – Т. 2. – С. 96.

Поступила 31.05.2013 г.

UDC 665.7.032.57: 665.775

INITIATED CRACKING OF NATURAL BITUMEN TO INCREASE THE YIELD OF DISTILLATE FRACTIONS

E.B. Krivtsov, N.N. Sviridenko, A.K. Golovko

Institute of Petroleum Chemistry, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Tomsk

The paper introduces the results of thermal cracking of high-sulfur bitumen on Ashalchinsk field (Tatarstan) preliminary treated with ozone-oxygen mixture. The changes in substance and fractional composition of cracking products were determined depending on process conditions. The authors found out typical differences in composition of cracking liquid products obtained after the preliminary bitumen treatment with ozone-oxygen mixture from thermal cracking products of the original bitumen.

Key words:

Natural bitumen, ozone, cracking, resin, asphaltenes.

REFERENCES

1. Dorokhin V.P., Paliy A.O. *Neftepromyslovoe delo*, 2004. 5, pp. 47–50.
2. Nefedov B.K. *Kataliz v neftepererabatyvayushchey promyshlennosti*, 2007. 4, pp. 31–37.
3. Krivtsov E.B., Karpov Yu.O., Golovko A.K. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012. 321, 3, pp. 157–161.
4. Rahmani S., McCaffrey W.C., Dettman H.D., Gray M.R. Coking Kinetics of Asphaltenes as a Function of Chemical Structure. *Energy and Fuels*, 2003. 17, 4, pp. 1048–1056.
5. Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments. *Energy and Fuels*, 2009. 23, 9, pp. 4486–4495.
6. Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M. Thermogravimetric Analysis Studies on the Thermal Stability of Asphaltenes: Pyrolysis Behavior of Heavy Oil Asphaltenes. *Energy and Fuels*, 2008. 22, 1, pp. 449–454.
7. Savage P.E., Klein M.T., Kukes S.G. Asphaltene Reaction Pathways. 3. Effect of Reaction Environment. *Energy and Fuels*, 1988. 2, 5, pp. 619–628.
8. Zhang C., Lee C.W., Keogh R.A., Demirel B., Davis B.H. Thermal and catalytic conversion of asphaltenes. *Fuel*, 2001. 80, 8, pp. 1131–1146.
9. Dettman H., Inman A., Salmon S., Scott K., Fuhr B. Chemical Characterization of GPC Fractions of Athabasca Bitumen Asphaltenes Isolated before and after Thermal Treatment. *Energy and Fuels*, 2005. 19, 4, pp. 1399–1404.
10. Ancheyta-Juarez J., Betancourt-Rivera G., Marroquin-Sanchez G., M. Perez-Arellano A., Maity S.K., Cortez Ma.T., Del Rio-Soto R. An Exploratory Study for Obtaining Synthetic Crudes from Heavy Crude Oils via Hydrotreating. *Energy and Fuels*, 2001. 15, 1, pp. 120–127.
11. Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Frosin S.B. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 2006. 4, pp. 22–23.
12. Kamyranov V.F., Lebedev A.K., Sivirilov P.P. *Ozonoliz neftyanogo syrya* (Ozonolysis of oil stock). Tomsk, Rasko, 1997. 256 p.
13. Razumovskiy S.D., Zaykov G.E. *Ozon i ego reaktsii s organicheskimi soedineniyami* (Ozone and its reactions with organic compounds). Moscow, Nauka, 1974. 322 p.
14. Likhterova N.M., Lunin V.V., Torkhovskiy V.N., Fionov A.V. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 2004. 4, pp. 32–36.
15. Likhterova N.M., Lunin V.V., Torkhovskiy V.N., Sazonov D.S., Vasilyeva E.S., Kirillova O.I. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 2006. 4, pp. 18–22.
16. Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K. Uvelichenie vykhoda distillyatnykh fraktsiy v termicheskikh protsessakh pererabotki prirodnnykh bitumov (The increase of distillate fractions yield in thermal processes of natural bitumen refinery). *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke: XIII Vserossiiskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya imeni professora L.P. Kul'yova* (Professor L.P. Kulyov XIII All-Russian research conference «Chemistry and chemical technology in the XXI century»). Tomsk, 14–17 May 2012, 2, pp. 96.

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ МАЛОГАБАРИТНОГО ЭКСТРАКТОРА С САМОРЕГУЛИРУЕМЫМ УРОВНЕМ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ПАРЫ $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$

В.С. Скуридин, Е.С. Стасюк, А.С. Рогов, Е.А. Нестеров, Е.В. Чибисов

Томский политехнический университет

E-mail: sv51946@rambler.ru

Предложена конструкция и проведены расчеты модели малогабаритного экстрактора с саморегулируемым уровнем границы раздела фаз для отделения $^{99\text{m}}\text{Tc}$ от молибдена. Данная конструкция экстрактора обеспечивает возможность проведения многократной циклической экстракции в малом замкнутом объеме. На экспериментальной модели показано, что при соотношении объемов органической и водной фаз, превышающем 1, достигается выход $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в органическую фазу более 80 % при тройном спаренном цикле. Малые габариты экстрактора создают предпосылки для создания мобильных экстракционных установок и их использования непосредственно в медицинских центрах.

Ключевые слова:

Технеций-99м, экстракция, радиофармпрепараты.

Введение

Радиофармацевтические препараты на основе короткоживущего радионуклида технеция-99м ($^{99\text{m}}\text{Tc}$) используются во всем мире для проведения высокоинформативных диагностических исследований в различных областях медицины. С их помощью проводят более 70 % радиодиагностических процедур от общего количества [1].

Технеций-99м является дочерним продуктом β -распада изотопа ^{99}Mo (период полураспада 66 ч). Для его отделения от материнского изотопа используются устройства, называемые генераторами технеция-99м. В зависимости от применяемого метода, они подразделяются на четыре типа: хроматографические (сорбционные), гель-генераторы, сублимационные и экстракционные.

На сегодняшний день большая часть мирового рынка приходится на хроматографические генераторы $^{99\text{m}}\text{Tc}$, которые удобны в эксплуатации и, в силу их компактности, могут быть транспортированы на большие расстояния. Вместе с тем для их изготовления требуется высокоактивный ^{99}Mo (более 200 Ки/г), выделяемый из продуктов деления урана-235 по дорогостоящим и экологически опасным технологиям. К достоинствам экстракционных технологий относится то, что они являются концентрирующими и позволяют получать препараты $^{99\text{m}}\text{Tc}$ с высокой объемной активностью из низкоактивного ^{99}Mo , нарабатываемого по реакции радиационного захвата (n, γ) из более доступного и недорогого молибдена (MoO_3) природного изотопного состава. Кроме того, химическая и радионуклидная чистота таких препаратов на порядок выше, чем у элюатов из хроматографического генератора, для «зарядки» которых используется ^{99}Mo , выделяемый из продуктов деления урана-235 по экологически опасным и дорогостоящим технологиям [2, 3].

Как правило, экстракционные генераторы представляют собой крупногабаритные стационарные установки с мощной биологической защитой, способные обеспечивать потребности достаточно больших городов и регионов. Однако в силу корот-

кого периода полураспада $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (6 ч) при его транспортировании теряется до 25 % активности.

Для создания компактных экстракционных установок, удобных для применения непосредственно в условиях медицинских лабораторий, необходимо, в первую очередь, решить проблему снижения габаритов экстрактора с одновременным повышением его эффективности, а также проблему саморегуляции границы раздела фаз на стадии отбора экстракта для исключения захвата водной фазы и попадания ^{99}Mo в препарат. Цель работы включала в себя разработку модели малогабаритного экстрактора с саморегулируемым уровнем раздела границы фаз.

Анализ работы существующих экстракционных установок показывает, что:

- 1) чаще всего в качестве экстрагента для отделения $^{99\text{m}}\text{Tc}$ от ^{99}Mo используется метилэтилкетон (МЭК), а экстракция технеция-99м осуществляется по гидратно-сольватному механизму в виде $\text{H}^{99\text{m}}\text{TcO}_4$ [4]:



- 2) в прямоточных экстракторах степень выделения $^{99\text{m}}\text{Tc}$ из водного раствора молибдата, ^{99}Mo калия или натрия, зависит от соотношения объемов экстрагента V_3 и водной фазы V_B . При этом выполняется соотношение (1) [5]:

$$E = \frac{D}{D + V_3/V_B} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где E – степень экстракции, %; D – коэффициент распределения технеция между двумя несмешивающимися фазами. Наиболее оптимальным является условие $V_3/V_B \geq 1$;

- 3) эффективность экстракции повышается при использовании спаренных, последовательно соединенных колонн, в которых проводится циклическая экстракция одним и тем же объемом экстрагента (2) [6]. В этом случае [7]:

$$E = 100[1 - (1 + DV_3/V_B)^{-m}], \quad (2)$$

где m – количество циклов экстракции;

- 4) коаксиальное размещение экстракционных колонн обеспечивает наибольшую компактность установки с одновременным уменьшением количества коммуникаций [8];
- 5) для снижения потерь экстракта с технецием-99м при его отборе поверхность границы раздела фаз в области отбора должна быть минимальной. Экстракционное разделение пар $^{99m}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ является многостадийным процессом. Классическая технологическая схема включает 8 основных стадий:
 - облучение мишеней с целью наработки «материнских» изотопов ^{99}Mo ;
 - вскрытие мишени и формирование исходной водной фазы (растворение мишени, введение высаливателя);
- 6) экстракционное отделение ^{99m}Tc от ^{99m}Mo с использованием МЭК осуществляется по гидратно-солеватному механизму в виде $\text{H}^{99m}\text{TcO}_4$ [4]

$$\text{H}^{+} + ^{99m}\text{TcO}_4^{-} + p\text{H}_2\text{O} + q\text{МЭК} = [\text{H}^{99m}\text{TcO}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O} \cdot q\text{МЭК}]$$
 - отбор и дистилляция экстрагента;
 - растворение сухого остатка на стенках испарителя в физиологическом растворе;
 - расфасовка препарата во флаконы для лекарственных средств;
 - стерилизация раствора натрия пертехнета- ^{99m}Tc .

Разработка модели экстрактора

С учетом вышеизложенного была разработана модель экстрактора, схема которого представлена на рис. 1. Согласно схеме экстрактор образован двумя коаксиальными колонками, внутренней – 1 и внешней – 2. Объем внешней колонки составляет кольцевое пространство между стенками внутренней колонки и корпусом экстрактора. При этом объемы обеих колонок экстрактора примерно равны между собой и по отдельности превышают суммарный объем вводимых реагентов.

Внутренняя колонка – 1 в своей средней части имеет горловину – 3. Заборная трубка – 4 расположена у верхнего уровня горловины. Внутренняя – 1 и внешняя – 2 колонки имеют в верхней части патрубки – 5 и 6 для подключения к воздушно-вакуумной системе. В нижней части внутренней колонки имеются отверстия – 7, через которые объемы колонок сообщаются друг с другом. Весь экстрактор помещен в защитный контейнер – 8.

Примем, что площадь поперечного сечения внутренней колонки равна S_1 , а внешней колонки – S_2 . Соответственно, общая площадь экстрактора $S_0 = S_1 + S_2$. Примем также, что $S_1 = S_2 = 0,5S_0$, а сечение горловины $S_T = nS_0$, где n – некоторый коэффициент. Исходя из этого, сечение колонки – 2 в области горловины будет равным $S_0 - nS_0 = (1-n)S_0$.

С учетом принятых обозначений при введении в экстрактор водной фазы (ВФ) объемом (3)

$$V_B = h_0 S_0 = h_0 (S_1 + S_2) \quad (3)$$

ее высота в обеих сообщающихся колонках в момент достижения равновесия будет одинаковой и составит h_0 (исходное равновесное состояние).

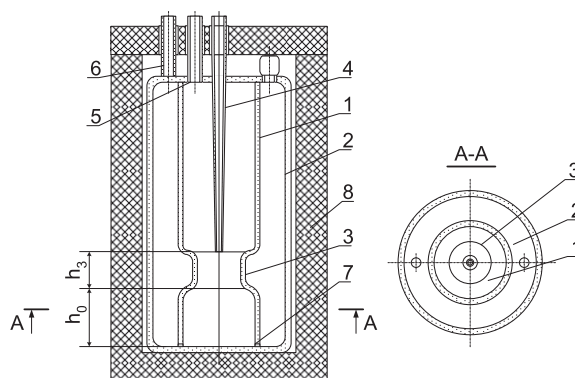


Рис. 1. Схема экстрактора в осевом и поперечном сечениях. h_0 – высота внутренней колонки экстрактора до горловины, соответствующая исходному уровню водной фазы в обеих колонках экстрактора, h_3 – высота горловины, совпадающая с высотой подъема кончика заборной трубки – 4 над h_0

Если теперь в колонку – 1 (через заборную трубку – 4) дополнительно ввести некоторый объем экстрагента, то содержащаяся в ней ВФ через отверстия в нижней части колонки будет вытесняться в межстеночное пространство. Точно так же при обратном процессе (отборе экстрагента) избыточное гидростатическое давление столба ВФ в этом пространстве будет выталкивать остатки экстрагента к заборной трубке, возвращая систему в исходное равновесное состояние и обеспечивая тем самым процесс саморегулирования уровня раздела фаз в экстракторе.

Рассмотрим работу экстрактора в динамике с целью определения геометрических параметров, влияющих на величину соотношения объемов ВФ и экстрагента, а также на величину потери экстракта при его отборе.

В случае полного вытеснения ВФ экстрагентом, равновесие в системе будет описываться уравнением (4):

$$\rho_3(h_0 + h_3 + h_x) = \rho_B(h_0 + h_3 + h_y), \quad (4)$$

где h_x и h_y – высота столба экстрагента в колонке – 1 и столба ВФ в колонке – 2 над уровнем заборной трубки, соответственно; ρ_3 и ρ_B – плотности экстрагента и ВФ.

Объем ВФ, вытесненной в колонку – 2 можно представить суммой объемов (5):

$$h_0 S_0 = 0,5 h_0 S_0 + 0,5 h_y S_0 + h_3 (1-n) S_0. \quad (5)$$

Отсюда (6):

$$h_y = h_0 - 2(1-n)h_3. \quad (6)$$

При подстановке полученного выражения в (2) определим величину h_x (7).

$$h_x = k[2h_0 - h_3(1-2n)] - (h_3 + h_0), \quad (7)$$

где $k = \rho_B / \rho_3$. Для системы раствор молибдата (^{99}Mo) калия – метилэтилкетон $k \approx 1,5$.

Предельный объем экстрагента, требуемый для полного вытеснения ВФ, в соответствии с равновесием (4), можно представить суммой (8):

$$V_3=0,5h_0S_0+nh_3S_0+0,5h_xS_0. \quad (8)$$

Подставив сюда h_x из выражения (7) и разделив на общий объем ВФ (3), получим (9):

$$V_3/V_B = \kappa - \frac{h_3}{2h_0}[(1-2n)(\kappa+1)]. \quad (9)$$

Отсюда следует, что соотношение объемов экстрагента и ВФ зависит от величины отношения $\frac{h_3}{2h_0}$ и n . При этом максимальное значение $V_3/V_B = \kappa$ достигается при $n=0,5$, т. е. при отсутствии горловины в колонке – 1.

Экстракцию технеция-99м осуществляют путем циклического пропускания метилэтилкетона сквозь водную фазу при помощи полного перевода экстрагента и ВФ в колонку – 2 с последующим их возвратом, после расслоения фаз ($t=1...1,5$ мин), в колонку – 1 за счет попеременного создания разрежения воздуха в колонках через патрубки – 5 и 6. Отбор экстрагента производят после перевода обеих фаз в колонку – 1 и запуска атмосферного воздуха в обе колонки. При этом в экстракторе устанавливается равновесие, отвечающее уравнению (4).

Теперь оценим величину незадействованного экстрагента при его отборе. При выполнении этой операции он через заборную трубку выводится за пределы экстрактора. Одновременно с отбором ВФ начинает поступать из внешней во внутреннюю колонку, вытесняя его остатки до некоторого предельного уровня, при котором в системе устанавливается новое равновесие (10):

$$\rho_3(h_3+\Delta h_1)+\rho_B(h_0-\Delta h_1)=\rho_B(h_0+\Delta h_2) \quad (10)$$

или (11)

$$\rho_3(h_3+\Delta h_1)=\rho(\Delta h_1+\Delta h_2), \quad (11)$$

где Δh_1 – высота столба ВФ, вытесняемой из колонки – 1 столбом экстрагента высотой h_3 ; Δh_2 – приращение столба ВФ в колонке – 2.

Суммарный объем оставшегося в экстракторе экстрагента при этом составит (12):

$$V_{II}=h_3nS_0+0,5\Delta h_1S_0. \quad (12)$$

С учетом равенства объемов, вытесняемых экстрагентом из колонки – 1 в колонку – 2, можно записать (13):

$$0,5\Delta h_1S_0=0,5\Delta h_2S_0(1-n). \quad (13)$$

Отсюда найдем приращение столба ВФ в колонке – 2 (14):

$$\Delta h_2 = \frac{\Delta h_1}{2(1-n)}. \quad (14)$$

При подстановке (14) в уравнение (11) получим высоту столба ВФ, вытесняемую из колонки – 1 столбом экстрагента (15):

$$\Delta h_1 = h_3 \frac{(1-n)}{k(1,5-n)-(1-n)}, \quad (15)$$

а после, произведя замену в выражении (12), окончательно запишем суммарный объем оставшегося в экстракторе экстрагента (16):

$$V_{II} = h_3S_0 \left[n + \frac{1-n}{k+2(k-1)(1-n)} \right]. \quad (16)$$

В общем случае важна не сама величина неотобранного (оставшегося в экстракторе) экстрагента V_{II} , а его отношение к общему введенному объему V_3 .

В таблице приведены значения V_3/V_B и V_{II}/V_3 , рассчитанные по уравнениям (9) и (16) для заданных параметров h_3/h_0 и n .

Из приведенной таблицы следует, что требуемое соотношение объемов $V_B/V_3 \geq 1$ в сочетании с приемлемой величиной относительной потери экстрагента менее 8,5 % достигается при условии, если отношение h_3/h_0 не превышает 0,2, а величина n , определяемая отношением площадей S_T/S_0 , не превышает 0,3.

Таблица. Влияние геометрических параметров экстрактора на величину соотношения V_B/V_3 и относительную величину оставшегося в экстракторе экстрагента

h_3/h_0	V_3/V_B					$V_{II}/V_3, \%$				
	$n=0,05$	$n=0,1$	$n=0,2$	$n=0,3$	$n=0,4$	$n=0,05$	$n=0,1$	$n=0,2$	$n=0,3$	$n=0,4$
0,1	1,43	1,45	1,47	1,50	1,52	2,9	3,2	3,6	4,0	4,4
0,2	1,31	1,35	1,40	1,45	1,50	6,3	6,7	7,6	8,3	8,9
0,3	1,19	1,25	1,32	1,40	1,47	10,5	10,9	12,0	12,8	13,7
0,4	1,07	1,15	1,24	1,35	1,45	15,6	15,8	17,0	17,8	18,5
0,5	0,95	1,05	1,17	1,30	1,42	20,4	21,5	22,6	23,1	23,6

Для окончательного расчета габаритов экстрактора необходимо сделать оценку объема исходной водной фазы V_B . В общем случае он зависит от требуемой общей и удельной активности ^{99}Mo в используемом растворе молибдата (^{99}Mo) калия, загружаемого в экстрактор. Обычная номинальная активность генератора, поставляемого в клинику, составляет 18,5 ГБк (0,5 Ки) по технецию-99м. С учетом того, что при распаде ^{99}Mo образуется 87,5 % ядер ^{99m}Tc и средний выход этого радионуклида из генератора составляет 80 %, исходная активность ^{99}Mo на момент загрузки должна быть порядка 1,5 Ки. В том случае, если удельная активность такого сырья составляет 1 Ки на 1 г молибдена природного изотопного состава, общая масса облученного в реакторе оксида MoO_3 должна быть около 2,3 г.

В соответствии со стехиометрией реакции для растворения такого количества оксида требуется 6,3 мл 5 М раствора КОН и двойной объем 2,5 М раствора высаливателя K_2CO_3 , что в сумме составит ≈ 20 мл или 20 см^3 .

Для последующего проведения расчетов геометрических размеров экстрактора примем, например, что его общее сечение $S_0=10 \text{ см}^2$ (внутренний диаметр 3,5 см), а сечения колонок $S_1=S_2=5 \text{ см}^2$. Для заданной величины S_0 высота столба водной фазы в равновесном состоянии $h_0=V_B/S_0=2 \text{ см}$. Согласно данным таблицы для получения соотношения объемов $V_B/V_3=1,43$ при величине оставшегося

ся в экстракторе экстрагента, равной $V_{\text{п}}/V_{\text{э}}=2,9\%$, параметры h_3/h_0 и n должны быть соответственно равны 0,1 и 0,05. Отсюда высота горловины экстрактора $h_3=0,1h_0=0,2$ см, а ее сечение $nS_0=0,05\cdot 10=0,5$ см².

Теперь проведем расчет требуемой высоты экстрактора. В конечном итоге она определяется высотой его внутренней колонки – 1, имеющей сужение. При этом колонка должна вмещать объемы ВФ и экстрагента, которые в сумме составляют (17):

$$h_0S_0+Kh_0S_0=(1+K)h_0S_0, \quad (17)$$

где $K=V_3/V_B$.

Если бы экстрактор не имел горловины, то высота столба жидкости во внутренней колонке, имеющей сечение $0,5S_0$, составила бы (18):

$$H_{\text{ж}}=(1+K)h_0S_0/0,5S_0=2(1+K)h_0. \quad (18)$$

Но поскольку горловина вмещает объем h_3nS_0 , то фактическая величина $H_{\text{ж}}$ будет меньше на $h_3nS_0/0,5S_0=2nh_3$. В результате общая высота экстрактора H составит (19):

$$H=2(1+K)h_0-2nh_3+h_3+h_{\text{т}}, \quad (19)$$

здесь $h_{\text{т}}$ – технологический зазор между уровнем жидкости в колонке – 1 и воздушным патрубком – 5, предотвращающий попадание раствора в воздушно-вакуумную систему.

Для рассматриваемого случая: $h_0=2$ см, $K=1,43$, $h_3=0,2$ см, $h_{\text{т}}=2$ см, $2nh_3=0,02$ см находим, что $H=11,94$ см.

В соответствии с проведенными расчетами, был изготовлен опытный образец экстрактора из кварцевого стекла и проведены его модельные испытания с целью определения эффективности экстракции $^{99\text{m}}\text{Tc}$ при различных соотношениях объемов V_3/V_B , а также с целью определения оптимального количества спаренных циклов экстракции для получения максимального выхода радионуклида. Результаты этой экспериментальной проверки представлены на рис. 2.

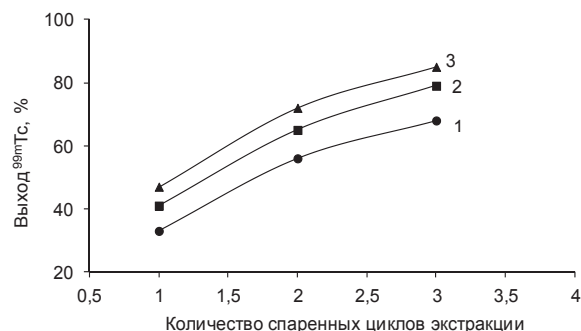


Рис. 2. Увеличение выхода технеция-99м в зависимости от количества циклов спаренной экстракции при соотношении объемов V_3/V_B : 1) 15/20, 2) 20/20, 3) 25/20

Циклическая экстракция $^{99\text{m}}\text{Tc}$ осуществлялась порциями метилэтилкетона по 15, 20 и 25 мл из объема водной фазы 20 мл с интервалом времени между выделениями 24 ч. Из 2,3 г оксида MoO_3 , облученного в потоке нейтронов $1\cdot 10^{14}$ н/см²·с в течение 24 ч, была приготовлена водная фаза путем растворения в 5 М растворе КОН с последующим добавлением 2,5 М раствора K_2CO_3 . Выход $^{99\text{m}}\text{Tc}$

оценивался как отношение его активностей в выделенном экстракте и в исходной ВФ на данный момент времени.

Из приведенных зависимостей следует, что при соотношении объемов органической и водной фаз 25/20, для достижения выхода $^{99\text{m}}\text{Tc}$ более 80 % достаточно трех спаренных циклов экстракции. Проверка химической и радионуклидной чистоты экстракта показала, что содержание в нем неактивного молибдена составляет менее 0,1 мкг/мл, а ^{99}Mo – менее $1\cdot 10^{-3}\%$ от активности $^{99\text{m}}\text{Tc}$ на момент проведения экстракции. Это свидетельствует об отсутствии «захвата» ВФ при отборе экстракта и высокой эффективности отделения $^{99\text{m}}\text{Tc}$ от молибдена.

Рассмотренный экстрактор, в принципе, может быть изготовлен из любого инертного материала, например из полипропиленов или полиэтилена высокого давления в виде штампованного изделия с последующей его доставкой в клиники с раствором молибдата (^{99}Mo) в транспортном защитном контейнере.

Выводы

1. Предложенная в работе конструкция экстрактора для отделения $^{99\text{m}}\text{Tc}$ от молибдена обеспечит возможность проведения многократной циклической экстракции в малом замкнутом объеме в сочетании с саморегулированием уровня границы раздела водной и органической фаз, достигаемой за счет выравнивания столбов жидкостей в сообщающихся коаксиально расположенных сосудах. Эффект саморегулирования препятствует попаданию водной фазы в препарат и повышает надежность работы устройства в целом с одновременным снижением потерь экстракта при его отборе.
2. Из представленной математической модели следует, что эффективность работы экстрактора в основном зависит от отношения h_3/h_0 и величины n , определяемой отношением площадей сечений горловины и экстрактора в целом. Приведенная методика расчетов позволяет получить оптимальные размеры экстрактора для заданного объема водной фазы, который, в свою очередь, зависит от удельной активности ^{99}Mo , используемого в качестве исходного сырья.
3. Предложенная модель позволит эксплуатировать экстрактор по принципу «черного» ящика в отдельном изолированном защитном контейнере небольших размеров. Такие экстракторы в сочетании с устройством для отделения $^{99\text{m}}\text{Tc}$ от экстрагента позволят создать компактный автоматизированный модуль, предназначенный для экспрессного получения препаратов технеция-99м в условиях медицинских лабораторий.
4. Проведенные модельные испытания показали, что конструкция экстрактора обеспечивает достаточно высокую эффективность отделения $^{99\text{m}}\text{Tc}$ от молибдена в сочетании с требуемой химической и радионуклидной чистотой продукта. Данные разработки в дальнейшем позволят существенно снизить стоимость радионуклида для

обследования больных, что позволит существенно увеличить количество обследований.

Представленные результаты получены с использованием УСУ ИРТ-Т ФТИ ТПУ при финансовой поддержке Минобрнауки России по ГК 14.518.11.7036.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кодина Г.Е., Богородская М.А. Химическая технология радиофармацевтических препаратов. – М.: ФМБЦ им. А.И. Бурназяна; ФМБА России; РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – 464 с.
2. Зайцева Л.Л., Величко А.В., Виноградова И.В. Соединения технеция и область их применения // Итоги науки и техники. – 1984. – Т. 9. – С. 87–93.
3. Фармакопейная статья предприятия. Натрия пертехнетат, ^{99m}Tc из экстракционного генератора, раствор для инъекций. ФСП 42–1419–06 с изменениями № 1 от 18.06.2009 г.
4. Химический энциклопедический словарь / под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
5. Экстракция хелатов / под ред. И. Стары. – М.: Мир, 1966. – 392 с.
6. Способ экстракционного получения технеция-99m и устройство для его осуществления: пат. 2118858 Рос. Федерация. МКИ G21G 1/06, 4/08; заявл. 14.10.94; опубл. 10.10.98, Бюл. № 25. – 4 с.
7. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. – М.: Химия, 1986. – 152 с.
8. Экстракционный генератор технеция-99m: пат. 2161132 Рос. Федерация. МКИ C01G 57/00; заявл. 27.12.00, Бюл. № 36. – 4 с.

Поступила 26.04.2013 г.

UDC 661.12:615.84(075.8)

THE DEVELOPMENT OF THE MODEL OF A SMALL-SIZED EXTRACTOR WITH SELF-CONTROL INTERFACE LEVEL TO DIVIDE A PAIR $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$

V.S. Skuridin, E.S. Stasyuk, A.S. Rogov, E.A. Nesterov, E.V. Chibisov

Tomsk Polytechnic University

The authors have proposed a construction of a model of a small-sized extractor with self-control interface level to separate ^{99m}Tc from molybdenum; the calculations for model have been carried out. The extractor construction makes it possible to carry out multiple cyclic extractions in a small enclosed volume. In a pilot model ^{99m}Tc yield into organic phase is more than 80 % at triple tandem cycle when the volume ratio of organic and water phases exceeds 1. Extractor small size predetermines the development of mobile extraction units and their application in medical centers.

Key words:

Technetium-99m, extraction, radiopharmaceuticals.

REFERENCES

1. Kodina G.E., Bogorodskaya M.A. *Khimicheskaya tekhnologiya radiofarmaceuticheskikh preparatov* (Chemical technique of radiopharmaceuticals). Moscow, FMBC im. A.I. Burnazyana; FMBA Rossii; RKHTU im. D.I. Mendeleeva, 2010. 464 p.
2. Zaytseva L.L., Velichko A.V. *Itogi nauki i tekhniki*, 1984. 9, pp. 87–93.
3. *Farmakopeynaya statya predpriyatiya. Natriya pertekhnat, ^{99m}Tc iz ekstraktsionnogo generatora, rastvor dlya inekcii* (Manufacturer's monograph. Sodium pertechnetate, ^{99m}Tc from extraction generator, solution for injections). FSP 42–1419–06 № 1 with changes from 18.06.2009.
4. Knunyants I.L. *Khimicheskii entsiklopedicheskii slovar* (Chemical encyclopedia). Moscow, Sovetskaya entsiklopediya, 1983. 792 p.
5. Stary I. *Ekstraktsiya khelatov* (Chelate extraction). Moscow, Mir, 1966. 392 p.
6. Sposob ekstraktsionnogo polucheniya texneciya-99m i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya (Method of extractive obtaining Tc-99 and the device for its implementation). *Patent RF*, no. 2118858, 1998.
7. Mitsuike A. *Metody kontsentrirvaniya mikroelementov v neorganicheskom analize* (The techniques of concentrating microelements in inorganic analysis). Moscow, Khimiya, 1986. 152 p.
8. Ekstraktsionny generator tekhnetsiya-99m (Extraction generator of Tc-99m). *Patent RF*, no. 2161132, 2000.

УДК 547.11

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЖЕЛЕЗА (III)

О. А. Гусельникова

Томский политехнический университет

E-mail: guselnikova@tpu.ru

Исследована реакция термического разложения 4-нитробензолдиазаний тозилата в среде тетрагидрофурана, диметилсульфоксида, диметилформамида в присутствии ацетилацетоната железа (III). Показано, что добавление катализатора значительно увеличивает реакционную способность 4-нитробензолдиазаний тозилата. Впервые разработан метод арилирования стирола в тетрагидрофуране с использованием 4-нитробензолдиазаний тозилата при катализе ацетилацетонатом железа (III).

Ключевые слова:

Аренддиазаний тозилаты, термическое разложение, железо-катализируемые реакции, арилирование.

Одним из наиболее реакционноспособных классов органических соединений являются ароматические соли диазония, которые способны вступать в широчайший круг реакций различного типа и являются перспективными реагентами [1]. В настоящее время совершенствуются методы синтеза диазониевых солей и открываются их новые химические и физические свойства [2, 3].

Одним из ярких и наиболее перспективных представителей аренддиазониевых солей являются недавно открытые аренддиазаний тозилаты, отличающиеся рядом ценных свойств. Аренддиазаний тозилаты обладают хорошей растворимостью в воде, в органических растворителях, высокой стабильностью при хранении и способны вступать в широкий круг реакций различного типа [4].

Одним из основных трендов современной органической химии является разработка новых методов образования С-С связи. Стоит отметить, что данная реакция занимает центральное место в органическом синтезе, являясь важным инструментом при получении широчайшего круга ценных веществ: лекарственных препаратов, биологически активных веществ, красителей, полимеров и других незаменимых соединений. Традиционно данные процессы катализируются палладием и его соединениями (хлорид, ацетат, дибензилиденацетонат) [5]. В целом соли диазония показывают себя более активными субстратами для Pd-катализируемых превращений, чем традиционные галогениды, трифлаты, тозилаты [6]. Ввиду высокой активности диазониевых солей в данном типе реакций, исследование реакционной способности данной группы реагентов представляется особенно важными. Тем менее широкое распространение Pd-катализаторов существенно сдерживается их высокой стоимостью. Из литературы известно, что роль Pd в подобных процессах могут играть и другие переходные металлы и их соединения [7], в силу чего актуальным направлением является поиск дешевых и высокоактивных каталитических систем на основе других переходных металлов, в то же время известно лишь ограниченное количество подобных примеров [8].

Актуальной заменой Pd в ряде реакций может выступать железо в различных степенях окисления [9].

Таким образом, целью данной работы являлось изучение превращений аренддиазаний тозилатов в присутствии соединений железа в различных растворителях для замены палладия соединениями железа.

Экспериментальная часть

Растворители диметилформамид использовали марки «х.ч.» и очищали по известным методикам [10], диметилсульфоксид использовался без дополнительной очистки. Коммерчески доступный стирол подвергали очистке по методу [10]. Использовали р-TsOH·H₂O марки «х.ч.», трет-бутилнитрит 96 % «Aldrich», 4-нитроанилин марки «х.ч.», β-нафтол марки «ч» использовали без дополнительной очистки. Ацетилацетонат железа (III) получали по методике [11]. 4-нитробензолдиазаний тозилат был получен по методике [4].

Хромато-масс-спектры 4-нитростильбена регистрировали на газовом хроматографе Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975C в режиме ионизации электронным ударом (70 эВ).

Методика эксперимента

Разложение 4-нитробензолдиазаний тозилата в различных растворителях

0,31 г (1 ммоль) 4-нитробензолдиазаний тозилата растворяли в 7 мл растворителя (тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, диметилформамид) и нагревали до температуры кипения (66, 189, 153 °C соответственно). Конец реакции определяли методом тонкослойной хроматографии (элюент гексан: этилацетат, 3:2). Содержание продуктов определялось методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии.

Масс-спектры продуктов реакции:

4-нитробензол (1) MS m/z 51, 65, 77, 93, 123 (M+);
4-нитрофенол (4) MS m/z 39, 53, 65, 81, 93, 109, 139 (+M);

4-нитрофенил 4-метилбензосульфат (5) MS m/z 65, 91, 155, 293 (+M);

1-(метилсульфонил)-4-нитробензол (6) MS m/z 50, 76, 140, 170, 185(+M).

Разложение 4-нитробензолдiazоний тозилата в присутствии ацетилацетоната железа (III) в различных растворителях

0,31 г (1 ммоль) 4-нитробензолдiazоний тозилата растворяли в 7 мл растворителя (тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, диметилформамид) и нагревали до температуры кипения соответственно 66, 189, 153 °С, затем добавляли от 5 до 10 мольных процента Fe(асас)₃. Конец реакции определяли методом тонкослойной хроматографии (элюент гексан: этилацетат, 3:2). Содержание продуктов определялось методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии.

Масс-спектры продуктов реакции:

1-бутокси-2-(4-нитрофенил) диазен (2) MS m/z 57, 91, 137, 165, 180, 205, 223 (+M);

3,3-диметил-1-(4-нитрофенил) триаз-1-ен (3) MS m/z 76, 92, 122, 150, 194 (M+);

3-(2-(4-нитрофенил) гидразоно) пентан-2,4-дион (7) MS m/z 52, 64, 92, 105, 122, 137, 216, 249 (+M).

Арилирование стирола с использованием 4-нитроарендiazоний тозилата в присутствии ацетилацетоната железа (III)

0,31 г (1 ммоль) 4-нитроарендiazоний тозилата растворяли в 10–15 мл тетрагидрофуране (ТГФ). Затем прибавляли (1,2 ммоль) 0,14 мл стирола и Fe(асас)₃ 8 мол. % от соли диазония и нагревали реакционную массу до температуры кипения, и выдерживали в течение 60 минут. Конец реакции определяли методом тонкослойной хроматографии (элюент бензол: этанол, 9:1). Содержание продуктов определялось методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии. 4-нитростильбен выделялся методом флеш-хроматографии на колонке 15×1 см, сорбент Silicagel L (40/100μ), элюент гексан: этилацетат; 10:1.

(E)-4-нитростильбен (7). Выход 45 %, T_{пл.} 154 °С (лит. 155 °С).

MS m/z 76, 89, 152, 178, 225(M+).

¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 7.13 (д, 1H, J=13,5 Гц), 7.24 (с, 1H), 7.30–7.43 (м, 3H), 7.54–7.57 (м, 2H), 7.61–7.64 (м, 2H), 8.20–8.23 (м, 2H); ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 124,08, 126,20, 126,80, 126,97, 128,80, 128,84, 133,25, 136,11, 143,79, 146,69.

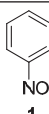
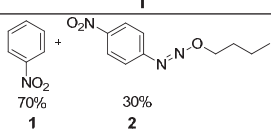
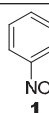
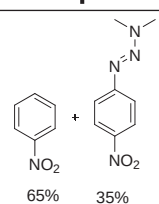
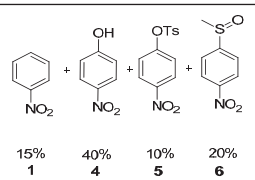
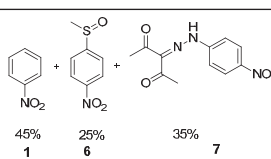
Результаты и их обсуждение

Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице.

В таблице показано, что качественный и количественный состав продуктов реакции зависит от условий проведения процесса. Так, добавление даже 8 мол. % Fe(асас)₃ к раствору 4-нитробензолдiazоний тозилата в тетрагидрофуране приводит к

существенному изменению состава продуктов реакции. Неожиданным является образование продукта взаимодействия с растворителем, проходящее с раскрытием тетрагидрофуранового цикла. Подобная картина наблюдается при проведении реакции в диметилформамиде, добавление Fe(асас)₃ приводит к расщеплению связи C–N в структуре диметилформамида и образованию E-((N, N-диметил)амино)-(4-нитрофенил) диазена **3**.

Таблица. Состав продуктов термического разложения 4-нитробензолдiazоний тозилата

Условия реакции	Температура, °С	Время реакции, мин	Содержание продуктов реакции
ТГФ	66	20	 1
ТГФ+ 8 мол. % Fe(асас) ₃	66	30	 1 2
ДМФА	153	20	 1
ДМФА+ 8 мол. % Fe(асас) ₃	153	20	 1 3
ДМСО	189	30	 1 4 5 6
ДМСО+ 8 мол. % Fe(асас) ₃	189	20	 1 6 7

Использование более полярного растворителя, диметилсульфоксида, приводило к резкому снижению селективности процесса. При кипячении раствора 4-нитробензолдiazоний тозилата в диметилсульфоксиде без катализатора были обнаружены продукты нуклеофильного замещения, такие как фенол **4**, 1-(метилсульфонил)-4-нитробензол **6**, 4-нитрофенил-4-метилбензосульфат **5**. Образование сульфоксида **4** является следствием взаимодействия 4-нитробензолдiazония тозилата с диметилсульфоксидом. Добавление катализатора в раствор диметилсульфоксида сильно изменяло состав продуктов реакции: появлялись продукты

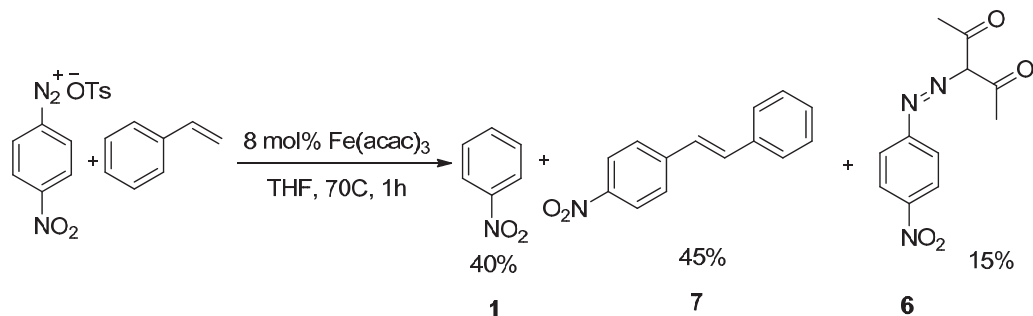


Схема. Арилирование стирола с использованием 4-нитробензолдiazоний тозилата

взаимодействия 4-нитробензолдiazоний тозилата с катализатором, кроме того, мы не обнаруживали продукты нуклеофильного замещения.

Стоит заметить, что разложение 4-нитробензолдiazоний тозилата в тетрагидрофуране протекает с минимальным образованием продукта взаимодействия соли diazonия с растворителем, что позволило нам предположить, что тетрагидрофур наиболее пригоден для проведения реакции арилирования стирола. Было проведено термическое разложение 4-нитробензолдiazоний тозилата в присутствии эквимолекулярных количеств стирола по схеме.

В работе показано, что 4-нитробензолдiazоний тозилат арилирует стирол с образованием соответствующего стибена с 45 % выходом. Варьирование количеством катализатора не приводило к уве-

личению выхода. Разработанный метод арилирования является первым примером реакции C-C сочетания diaзониевых солей со стиролом, катализируемой соединениями железа.

Выводы

1. Показано, что проведение термического разложения 4-нитробензолдiazоний тозилата в присутствии железа существенно изменяет ход реакции в отличие от проведения реакции в чистом растворителе.
2. Разработан метод арилирования стирола с использованием 4-нитробензолдiazоний тозилата, катализируемый соединениями железа.

Работа была выполнена при поддержке Гранта РФФИ мол_а № 12-03-31594\12, Грант РФФИ р_сибирь_а № 13-03-98009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mo F., Dong G., Zhong Y. Recent applications of arenediazonium salts in organic synthesis // *Org. Biomol. Chem.* – 2013. – V. 11. – P. 1582–1591.
2. Colas C., Goeldner M. An Efficient Procedure for the Synthesis of Crystalline Aryldiazonium Trifluoroacetates – *Synthetic Applications* // *Eur. Journal Org. Chem.* – 1999. – № 6. – P. 1357–1366.
3. Mahouche-Chergui S., Gam-Derouich S. Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – № 40. – P. 4143–4166.
4. Filimonov V., Trusova M., Postnikov P. et al. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability // *Org. Lett.* – 2008. – V. 18. – № 10. – P. 3961–3964.
5. Kabalka G., Dong G., Venkataiah B. Investigation of the behavior of arenediazonium salts with olefins in BmimPF_6 // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V. 45. – № 13. – P. 2775–2777.
6. Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Manas M. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – P. 4622–4643.
7. Chowdhury R.R., Crane A.K. et al. Iron (III) amine-bis (phenolate) complexes as catalysts for the coupling of alkyl halides with aryl Grignard reagents // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 94–96.
8. Furstner A., De Souza D., et al. Total syntheses of the actin binding macrolides latrunculin A, B, C, M, S and 16-*epi*-latrunculin B // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 13. – P. 115–134.
9. Sheery D., Furstner A. The promise challenge of iron-catalyzed cross coupling // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – V. 41. – № 11. – P. 1500–1511.
10. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of laboratory chemicals. 5th ed. – L.: Elsevier Science, 2003. – 609 p.
11. Chaudhuri M.K., Ghosh S.K. Notes. Novel synthesis of tris (acetylacetonato) iron (III) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1983. – № 5. – P. 839–840.

Поступила 27.05.2013 г.

THERMAL DECOMPOSITION OF ARENEDIAZONIUM TOSYLATES WITH IRON ACETYLACETONATES (III)

O.A. Guselnikova

Tomsk Polytechnic University

The reaction of thermal decomposition of 4-nitrobenzenediazonium tosylate in tetrahydrofuran, dimethylsulfoxide and dimethylformamide medium with iron acetylacetonates (III) has been studied. It was shown that catalyst addition increases considerably the reactivity of 4-nitrobenzenediazonium tosylate. The authors are first to develop the method of styrene arylation in tetrahydrofuran with 4-nitrobenzenediazonium tosylate at catalysis with iron acetylacetonates.

Key words:

Arenediazonium tosylates, thermal decomposition, iron-catalyzed reaction, arylation.

REFERENCES

1. Mo F., Dong G., Zhong Y. Recent applications of arenediazonium salts in organic synthesis. *Org. Biomol. Chem.*, 2013. 11, pp. 1582–1591.
2. Colas C., Goeldner M. An Efficient Procedure for the Synthesis of Crystalline Aryldiazonium Trifluoroacetates – Synthetic Applications. *Eur. Journal Org. Chem.*, 1999. 6, pp. 1357–1366.
3. Mahouche-Chergui S., Gam-Derouich S. Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 2011. 40, pp. 4143–4166.
4. Filimonov V., Trusova M., Postnikov P. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability. *Org. Lett.*, 2008. 18, 10, pp. 3961–3964.
5. Kabalka G., Dong G., Venkataiah B. Investigation of the behavior of arenediazonium salts with olefins in BmimPF₆. *Tetrahedron Lett.*, 2004. 45, 13, pp. 2775–2777.
6. Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Manas M. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Chem. Rev.*, 2006. 106, pp. 4622–4643.
7. Chowdhury R.R., Crane A.K. Iron (III) amine-bis (phenolate) complexes as catalysts for the coupling of alkyl halides with aryl Grignard reagents. *Chem. Commun.*, 2008. pp. 94–96.
8. Furstner A., De Souza D. Total syntheses of the actin binding macrolides latrunculin A, B, C, M, S and 16-*epi*-latrunculin B. *Chem. Eur. J.*, 2007. 13, pp. 115–134.
9. Sheery D., Furstner A. The promise challenge of iron-catalyzed cross coupling. *Acc. Chem. Res.*, 2008. 41, 11, pp. 1500–1511.
10. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of laboratory chemicals*. 5th ed. L., Elsevier Science, 2003. 609 p.
11. Chaudhuri M.K., Ghosh S.K. Notes. Novel synthesis of tris (acetylacetonato) iron (III). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983. 5, pp. 839–840.

УДК 544.46–553.983–662.75

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ В СРЕДЕ ВОДЫ

В.В. Савельев, А.К. Головкин, В.Ф. Камьянов

Институт химии нефти, г. Томск

E-mail: savel@ipc.tsc.ru

Представлены данные по выходу и составу продуктов термической деструкции органического вещества горючих сланцев после предварительной их механообработки. Показано, что предварительная механообработка сланца в среде тетралина и этанола увеличивает выход битумоида почти в два раза. В составе газообразных продуктов, образующихся при механообработке и термоллизе сланца, преобладает водород, а в жидких продуктах – смолистые компоненты. Углеводороды в битумоидах представлены преимущественно *n*-алканами с числом атомов углерода 17–25. Показано, что предварительная механоактивация горючего сланца в среде декана и тетралина с последующим термоллизом в среде воды способствует увеличению выхода дистиллятных фракций, выкипающих до 350 °С.

Ключевые слова:

Механодеструкция, термоллиз, асфальтены, смолы, углеводороды, горючие сланцы.

Введение

Постоянно возрастающие объемы потребления нефти и природного газа при ограниченности их легкодоступных ресурсов уже сегодня обуславливают неизбежное использование твердых горючих ископаемых, в частности горючих сланцев, как одного из альтернативных источников получения жидких углеводородных продуктов. Запасы органического углерода, аккумулированного в сланцах, превышают запасы всех других видов топлив, вместе взятых [1]. Актуальным становится вопрос о переработке горючих сланцев в жидкое топливо и другие химические продукты. Высокая зольность сланцев и химическая инертность нерастворимого органического вещества сланцев обуславливает необходимость комплексного использования традиционных методов переработки твердых горючих ископаемых и методов, основанных на принципах химии экстремальных воздействий (плазмохимия, механоактивация, радиолиз, суперкритическая экстракция и др.).

Цель работы – исследование процесса термической деструкции органического вещества горючего сланца после предварительной их механообработки в разных средах.

Работа является продолжением исследований по вопросам превращения органического вещества горючих сланцев при термическом и механохимическом воздействии [2, 3]. Ранее было установлено, что кероген исследуемого горючего сланца относится к I типу по Тиссо [4] и состоит преимущественно из алифатических соединений. Использование механообработки горючего сланца в среде воды и спирта приводит к увеличению выхода хлороформного битумоида в несколько раз по сравнению с образцом, не подвергнутым механообработке.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся высокозольный горючий сланец (ГС) месторождения Хуут Булаг (Монголия), в котором содержится 0,9 мас. %

битумоида – растворимого органического вещества (ОВ), и 11,1 мас. % нерастворимого ОВ – керогена, в минеральной составляющей сланца преобладают силикатные компоненты [2]. Горючий сланец характеризуется следующим элементным составом (мас. %): С – 74,1; Н – 9,2; N – 2,7; S – 0,6; O – 13,4.

Механоактивацию (МА) образцов горючих сланцев проводили при 20 °С в атмосфере воздуха на установке АГО-2 (активатор гидравлический охлаждаемый). Частота вращения реакторов в переносном движении составляла 1820 мин⁻¹. Ускорение воздействующих тел составляло 60 g. Загрузка образцов горючего сланца составляла 5 г. В качестве жидких сред использовали дистиллированную воду, этанол (водный раствор 95,6 об. %), декан и тетралин. Количество применяемых растворителей при МА сланцев 3 г. Механообработку образцов проводили в течение 10 мин, после чего отбирали газовую фазу для анализа и выгружали образцы.

Механообработанные образцы подвергались термической деструкции в микроавтоклаве объемом 14 см³ в изотермических условиях при температуре 350 °С в течение 1 часа. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Выбор воды в качестве жидкой среды при термоллизе обусловлен ее физико-химическими свойствами. Известно, что при переходе воды в сверхкритическое состояние резко возрастает ее растворяющая способность по отношению к органическим веществам [5, 6]. Соотношение образцов: вода составляло 1:2 по массе. После термоллиза реактор быстро охлаждали до комнатной температуры, отбирали пробы газа для анализа, а содержимое реактора фильтрованием разделяли на жидкие (пиролизат) и твердые продукты.

Вещественный состав жидких продуктов определяли по методике, описанной в работе [7]. Асфальтены выделяли холодным способом Маркусона экстракцией 40-кратным избытком *n*-гекса-

на. Масла (углеводороды) и смолистые вещества последовательно экстрагировали гексаном и смесью этанол-бензол (1:1) в аппарате Сокслета на силикагеле соответственно.

Дериватографию исходных образцов и твердых остатков горючих сланцев после термолитиза проводили в воздушной среде в интервале температур 20...900 °C с использованием дериватографа «Paulik-Paulik-Erdey» Q-1000 со скоростью нагрева 10 °C в минуту.

ИК-спектры смолистых компонентов регистрировали на спектрометре Nicolet 5700 FT-IR с Фурье преобразователем в области 400...4000 см⁻¹.

Компонентный состав газовой фазы, образовавшейся после механоактивации и термолитиза образцов, определяли с использованием хроматографа «Хроматрон» с детектором по теплопроводности [8].

Индивидуальный состав углеводородов определяли на хромато-масс-спектрометрической квадрупольной системе GSMS-QP5050 «Shimadzu» с установленной капиллярной кварцевой колонке DB5-MS длиной 30 м × 0,32 мм. Образцы анализировали в режиме программирования температуры, начиная с 80 до 290 °C со скоростью 2 °C/мин, конечная температура поддерживалась постоянной в течение 25 минут, газ-носитель – гелий. Состав алканов определяли по характеристическому иону m/z 57, алкилбензолов – по ионам m/z 91, 105, 119; алкилнафталинов – по ионам m/z 128, 142, 156, 170; алкилфенантронов – по ионам m/z 178, 192, 206. Идентификацию индивидуальных углеводородов проводили путём сравнения времён удерживания индивидуальных соединений и анализируемых компонентов, а также с использованием библиотек масс-спектров.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены данные о составе продуктов термолитиза горючего сланца после предварительной механообработки в разных средах. Газообразные продукты представляют собой смесь водорода, углекислого газа и небольшого количества смеси углеводородов C₁–C₃, а также некоторого количества сероводорода, содержание которого не определялось, но его присутствие обнаруживалось органолептическим методом. Содержание газообразных продуктов колеблется от 0,5 до 2 мас. %. Под жидкими продуктами (пиролизатом) в данной работе подразумеваются компоненты продуктов термолитиза горючего сланца, растворимые в хлороформе, такие как асфальтены, смолы и масла. Выход жидких продуктов является определяющим параметром эффективности процессов термодеструкции ГС, а сами жидкие продукты являются целевым продуктом. Содержание жидких продуктов 1...7,5 мас. % на навеску горячего сланца.

Твердые продукты, которые состоят из непрореагировавшего горючего сланца и продуктов термического преобразования органического вещества (типа кокса), количественно составляют от 90 до 96 мас. %.

Таблица 1. Состав продуктов термолитиза горючего сланца

Условия проведения МА	Состав продуктов, мас. %		
	Газ	Жидкие продукты	Твердый остаток
Битумоид исходного сланца	отс.	0,9	99,1
Без МА (термолитиз)	0,2	3,4	96,4
МА (воздух)	0,9	5,3	93,8
МА (вода)	0,8	6	93,2
МА (этанол)	1,9	7,5	90,6
МА (декан)	0,6	5,5	93,9
МА (тетралин)	0,7	7,0	92,3

Предварительная механоактивация сланца существенно влияет на выход продуктов. Так, при проведении предварительной механообработки в среде этанола выход жидких продуктов увеличивается в 7,5 раз, по сравнению с содержанием битумоидов в исходном сланце (7,5 и 0,9 мас. % соответственно). Более чем в 2 раза возрастает выход жидких продуктов по сравнению со сланцем, который был подвергнут только термолитизу (7,5 и 3,4 мас. % соответственно), что является прямым следствием протекающих механохимических процессов, облегчающих термическую деструкцию органического вещества горючего сланца.

Термическая деструкция керогена горючих сланцев – сложный химический процесс, сопровождающийся выделением газов, содержащих значительное количество углекислоты, сероводорода, окиси углерода, паров воды, метана и других газообразных продуктов, а также жидких продуктов – смеси различных по температуре кипения жидких при нормальной температуре веществ. Такое разнообразие продуктов, получаемых при термической переработке горючих сланцев, создает трудности установления общих закономерностей пиролиза, его механизма и кинетики.

Следует отметить, что содержание газообразных продуктов при термолитизе образцов, предварительно механообработанных в среде этанола, составляет почти 2 мас. %, в то время как в других образцах это значение не превышает 1 мас. % [9].

В табл. 2 представлен компонентный состав газовой фазы, образованной при механоактивации и после термолитиза механообработанного горючего сланца. Прежде всего, следует отметить суммарное содержание неуглеводородных газов – водорода и углекислого газа – во всех экспериментах является преобладающим и превышает 60 об. %. После механоактивации сланца газовая фаза представлена преимущественно водородом, содержание которого колеблется в пределах 77–88 об. %. Примечательно, что наименьшее содержание водорода наблюдается при механообработке сланца в среде воздуха, а введение в систему растворителя (воды, этанола, декана, тетралина) увеличивает его содержание до 80–88 об. %. Помимо водорода и углекислого газа в газовой фазе обнаружены метан и этан, суммарная концентрация которых не превышает 3 об. %.

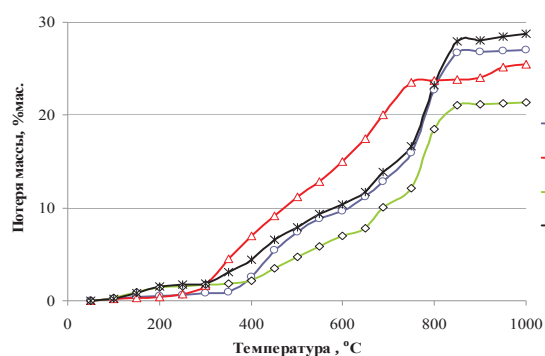
Таблица 2. Компонентный состав газовой фазы после механоактивации и термоллиза горючего сланца

Условия МА	Содержание газов, об. %				
	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
После МА					
Воздух	77,5	21,1	1,2	0,2	0,0
Вода	88,3	11,1	0,4	0,2	0,0
Этанол	80,8	18,5	0,5	0,2	0,0
Декан	80,8	18,5	0,5	0,2	0,0
Тетралин	86,2	11,7	1,8	0,3	0,0
После МА и термоллиза					
Воздух	68,9	16,7	10,0	4,3	0,1
Вода	54,7	20,5	17,1	7,2	0,5
Этанол	66,0	11,3	15,4	6,7	0,6
Декан	53,6	12,4	23,1	10,2	0,7
Тетралин	47,8	13,0	25,4	12,4	1,4

Состав газообразных продуктов, полученных после термоллиза механообработанного горючего сланца, существенно отличается от продуктов, полученных при механоактивации сланца. Из табл. 2 видно, что содержание водорода значительно уменьшается и не превышает 70 об. %, а содержание метана и этана увеличивается (до 25 и 12 об. % соответственно). Также в составе газовой фазы образца, подвергнутого МА и термоллизу, обнаружено незначительное содержание пропана (до 1,5 об. %), что примечательно, в газовой фазе после механообработки углеводородные соединения выше C₂ обнаружены не были. Увеличение содержания углеводородов C₁–C₂ и появление C₃ свидетельствует о протекании радикальных процессов термической деструкции органической массы сланца [10].

На рис. 1 изображены зависимости скорости потери массы горючего сланца и твердых остатков от температуры нагревания. До температуры 300 °C степень термического разложения образцов не превышает 2 мас. %. Это, вероятно, связано с тем, что в данном интервале температур происходит удаление влаги (влажность образца 3,4 мас. %). Основная стадия деструкции ОВ происходит в интервале температур 300...800 °C. Наибольшей скоростью потери массы обладает образец горючего сланца, подвергнутый механообработке в среде этанола. Очевидно, это связано с процессами деструкции органического вещества в результате механохимических превращений, которые увеличивают реакционную способность ОВ. С повышением температуры до 600 °C с высокими скоростями проходят термоокислительные превращения ОВ. Уменьшение массы образцов на данном этапе является максимальной и составляет 15 мас. % для механообработанного образца, 10 мас. % для образцов исходного сланца и твердого остатка после термоллиза механообработанного сланца и всего 8 мас. % для образца твердого остатка горючего сланца после термоллиза без механообработки. Температуры максимального разложения составляют 450...550 °C.

Следующий этап термического разложения горючих сланцев, протекающий при температуре выше 700 °C, обусловлен преимущественно изменениями состава минеральной части сланцев [11].

**Рис. 1.** Зависимость потери массы образцов при нагревании: 1) исходный горючий сланец; 2) горючий сланец после механоактивации (этанол); 3) твердый остаток горючего сланца после термоллиза; 4) твердый остаток горючего сланца после механоактивации (этанол) и термоллиза

В табл. 3 представлены данные по степени конверсии и вещественному составу жидких продуктов, полученных в результате термоллиза механообработанного горючего сланца при 380 °C. Наибольшая степень конверсии, около 62 мас. %, наблюдается при термоллизе горючего сланца после его предварительной механоактивации в среде этанола. Наименьшая степень конверсии органической массы ГС в жидкие продукты отмечается при термоллизе образца, механообработанного в среде воздуха и декана, и составляет около 45 мас. %. Механоактивация горючего сланца в среде растворителя с последующим термоллизом увеличивает выход жидких продуктов более чем в 2 раза, в сравнении с образцом, не подвергавшимся механообработке (в пересчете на органическую массу сланца (ОМС)).

Таблица 3. Вещественный состав пиролизатов горючего сланца при термоллизе

Образец	Выход, на органическую массу сланца, мас. %			
	Масла	Смолы	Асфальтены	Жидкие продукты
Битумоид исходного сланца	0,39	0,45	0,02	0,86
Без МА	12,00	13,80	2,50	28,30
МА (Воздух)	22,51	16,75	5,84	45,00
МА (Вода)	20,83	21,67	7,50	50,00
МА (Этанол)	21,00	33,70	7,90	62,50
МА (Декан)	17,50	22,50	5,80	45,80
МА (Тетралин)	21,67	30,00	6,63	58,30

Предварительная механоактивация не только влияет на общий выход жидких продуктов при последующем термоллизе горючего сланца, но и на образование отдельных вещественных компонентов ОМС: асфальтенов, смол и масел [12]. Больше всего масел (около 22,5 мас. %) образуется при механоактивации ГС в среде воздуха. Наибольшее количество смол образуется при МА горючего сланца в среде этанола и тетралина (33 и 30 мас. % соответственно). Отмечено, что наименьшее количество асфальтенов образуется при механоактива-

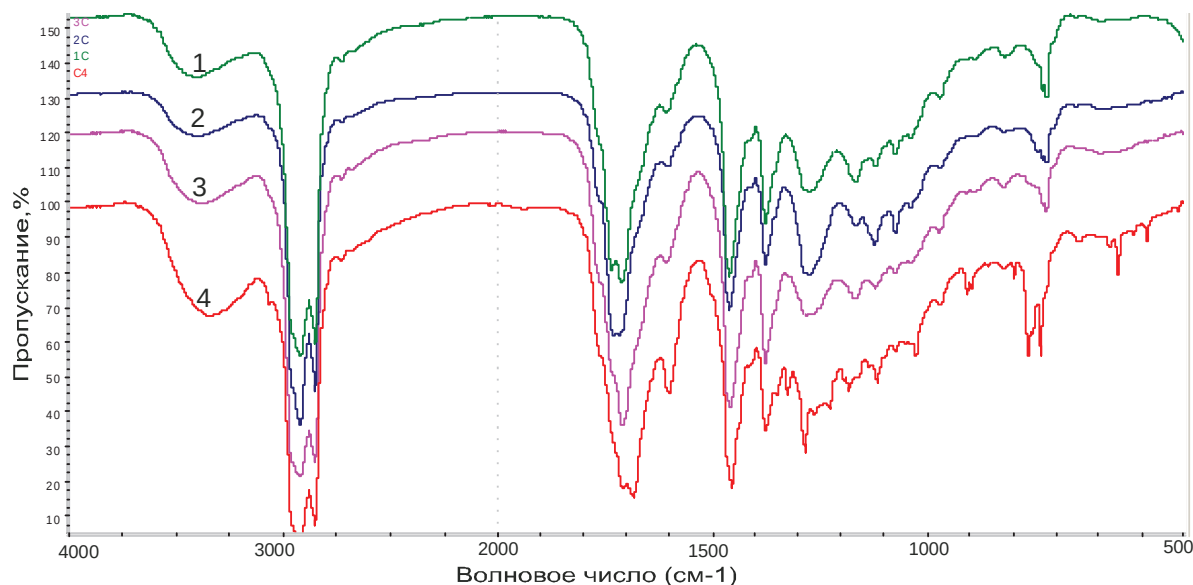


Рис. 2. ИК-спектры смол, образованных при термоллизе, предварительно механообработанных в разных средах: 1 – этанол; 2 – вода; 3 – декан; 4 – тетралин

ции горючего сланца в среде воздуха и декана, всего около 5,8 мас. %, тогда как в других образцах это значение составляет 6,5...8 мас. %.

Анализ полученных ИК-спектров смол – основных компонентов жидких продуктов, показал, что наиболее интенсивные полосы поглощения следующие структурных элементов: метиленовые группы в насыщенных кольцах ($2926, 2957 \text{ см}^{-1}$); ароматические структуры (1600 см^{-1}); валентные колебания кислородсодержащих структур (1710 см^{-1}); деформационные колебания CH_2 -групп ($1450\text{--}1460 \text{ см}^{-1}$); деформационные колебания CH_3 -групп ($1375\text{--}1380 \text{ см}^{-1}$); деформационные колебания нафтеновых структур (975 см^{-1}); содержание полизамещенных ароматических структур (818 см^{-1}); метиленовые группы в алкильной цепи ($720\text{--}725 \text{ см}^{-1}$); амины (3400 см^{-1}) [13].

На рис. 2 представлены ИК-спектры смол термоллиза горючего сланца. Наблюдаются преимущественно алифатические структуры (заметное поглощение на частотах $1370, 1470, 2880, 2934 \text{ см}^{-1}$). Также высоко содержание кислородсодержащих соединений (1700 см^{-1}). Полосы поглощения при $724, 747, 1380, 1470, 2860$ и 2930 см^{-1} принадлежат метиленовым и метиловым группам ($-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3-$). Поглощение на частотах $750, 1020, 1600$, и 3000 см^{-1} свойственно ароматическим структурам, а на частотах $690\text{--}840 \text{ см}^{-1}$ – производным бензола. Полосы поглощения в интервале $665\text{--}990 \text{ см}^{-1}$ соответствуют алкенам и их различным конформациям.

Также были использованы спектральные коэффициенты A1, A4, A6, O, П2, Р, Н1, Н2, значения и качественная характеристика которых представлены в табл. 4. Приведенные спектральные коэффициенты условно характеризуют соотношение основных структурных групп. Отмечено, что в об-

разце сланца, который не был подвергнут МА, очень высокий коэффициент разветвленности (Р). Этот показатель более чем в 2 раза снижается во всех образцах, которые были подвергнуты МА, что отчетливо говорит о деструкции периферических алифатических заместителей и цепей матрицы органического вещества сланца. Также в этом образце наблюдается отсутствие ароматических соединений. Максимальное количество ароматических структур содержится в смолах, полученных после механообработки в среде декана и тетралина, а в случае с этанолом и водой наблюдается уменьшение ароматизованности, выражающееся в уменьшении коэффициентов A1 и A6.

Таблица 4. ИК-параметры смол жидких продуктов, полученных при термоллизе горючего сланца

Коэффициент	Среда при МА					
	Без МА	Воздух	Вода	Этанол	Декан	Тетралин
A1	–	1,24	1,12	1,32	1,83	1,37
A4	–	0,39	0,53	0,41	0,38	0,30
A6	–	0,29	0,25	0,23	0,30	0,46
O	–	1,10	1,23	1,03	1,16	0,99
П2	–	0,19	0,22	0,18	0,16	0,34
Р	1,85	0,67	0,70	0,65	0,69	0,62
Н1	0,30	1,08	1,16	1,11	1,34	0,60
Н2	0,66	0,21	0,26	0,20	0,22	0,20

Примечание: A1=1610/725 – коэффициент ароматизованности, характеризует условное соотношение ароматических и парафиновых структур; A4=818/1610 – отношение содержания полизамещенных ароматических структур к содержанию ароматики; A6=1610/1465 – условное содержание ароматических структур; Н1=975/725 – условное соотношения нафтеновых и парафиновых структур; Н2=975/1465 – условное содержание нафтеновых структур; O=1710/1465 – условное содержание C=O; П2=735/1465 – условное содержание парафиновых структур; Р=1380/1465 – коэффициент разветвленности, условное содержание CH_3 -групп.

Содержание полизамещенных ароматических структур (коэффициент А4) в смолистых компонентах после предварительной МА сланцев в среде декана и тетралина и последующем термоллизе увеличивается. Нафтеновые структуры присутствуют во всех образцах, что отражают коэффициенты Н1 и Н2, однако видно, что в случае с тетралином их в два раза меньше. Следует отметить, что парафиновых структур в образце, механообработанном в тетралине, в 2 раза больше, чем всех остальных, о чем свидетельствуют значения П2.

В табл. 5 приведены результаты группового состава масел, полученных при термоллизе горючего сланца. Из таблицы видно, что все масла состоят преимущественно из нормальных алканов, содержание которых достигает почти 96 мас. % от суммы идентифицируемых соединений. Во всех образцах обнаружены циклические насыщенные углеводороды – гопаны, содержание которых уменьшается в 9 раз в механоактивированных образцах по сравнению с битумоидом исходного сланца ГС и в 15 раз по сравнению с образцом, не подвергавшемся механообработке, что, очевидно, говорит о протекании процессов деструкции ОВ [13].

Содержание моноароматических углеводородов в жидких продуктах колеблется в диапазоне 0,5...4 мас. %. Применение тетралина при МА горючего сланца приводит к увеличению моноароматических соединений в пиролизатах почти в 3–4 раза по сравнению с продуктами, полученными в других растворителях.

Концентрация углеводородов ряда нафталина в продуктах колеблется в диапазоне 0,6...5,5 мас. % на сумму углеводородов. Наибольшее содержание биаренов наблюдается в образце масел механообработанного в среде тетралина (более 5 мас. %), а в образце масел, где горючий сланец подвергался предварительной механоактивации в среде этанола и последующему термоллизу, концентрация биаренов составляет около 0,5 мас. %.

Таблица 5. Групповой углеводородный состав масел ГС (по идентифицируемым соединениям, отн. %)

Среда при механоактивации	НУВ		Ароматические УВ	
	Н-алканы	Цикланы	Моно-	Би-
Битумоид исходного сланца	90,08	9,92	следы	следы
Без МА	84,05	15,27	0,68	следы
МА (Воздух)	93,06	6,17	0,77	следы
МА (Этанол)	95,95	2,52	0,97	0,56
МА (Вода)	94,74	3,52	0,96	0,78
МА (Декан)	92,74	4,50	1,02	1,74
МА (Тетралин)	89,30	1,14	4,20	5,36

Термоллиз и предварительная механоактивация приводят к изменению молекулярно-массового распределения н-алканов (рис. 3). В маслах из горючего сланца, который не подвергался МА, н-алканы представлены гомологическим рядом соединений состава C_{14} – C_{33} , а в маслах продуктов, полученных после механоактивации и термоллиза, – углеводородами состава C_{14} – C_{32} . На рис. 3 видно,

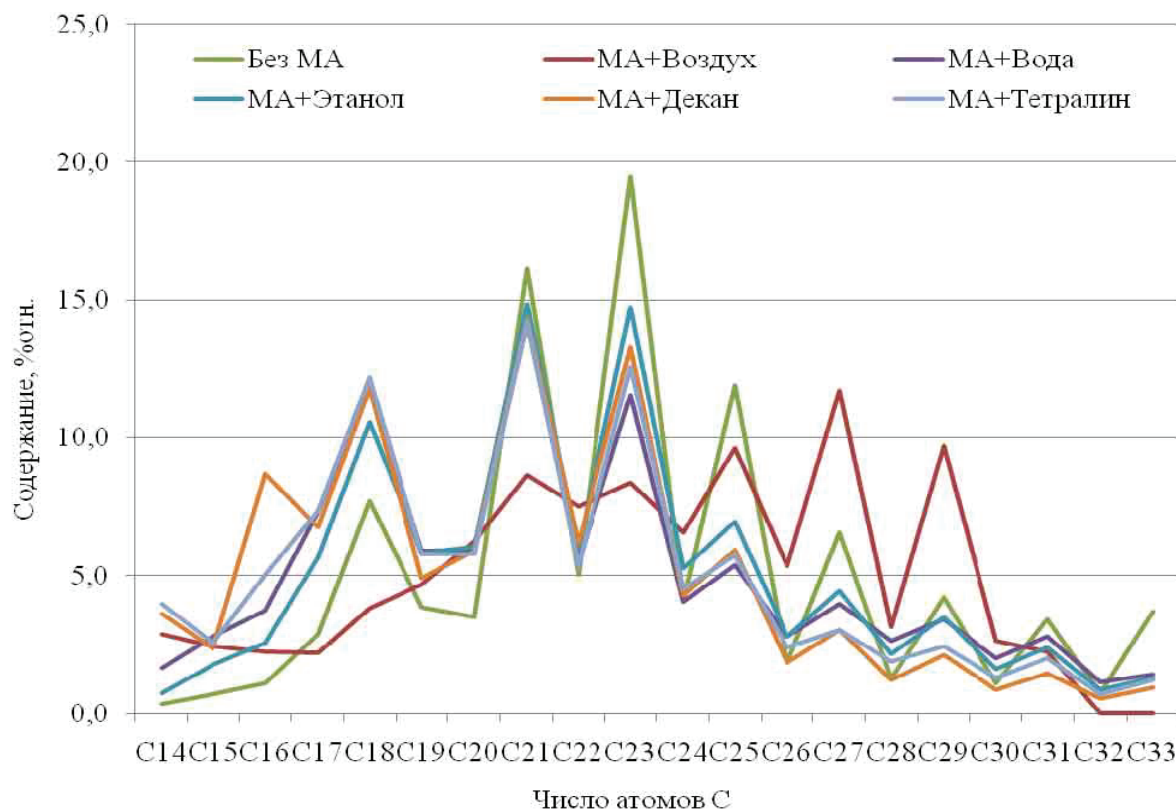


Рис. 3. Индивидуальный состав н-алканов в продуктах термоллиза горючего сланца

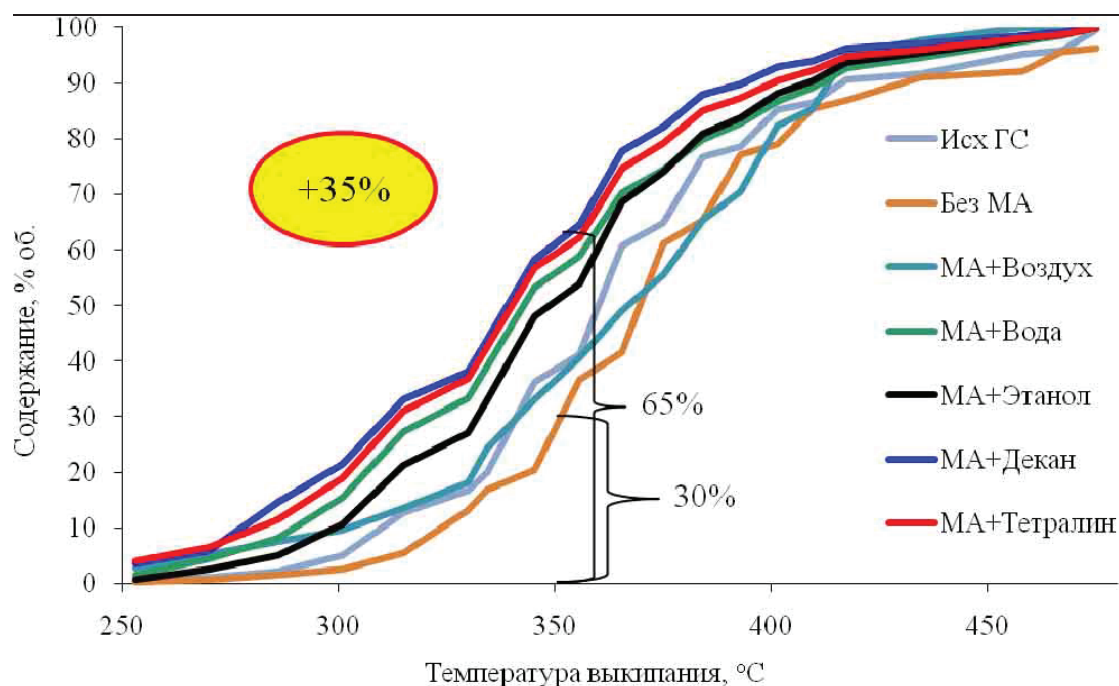


Рис. 4. Влияние природы растворителя на фракционный состав жидких продуктов термолитического разложения горючего сланца

что максимальная концентрация в исходном сланце приходится на углеводороды состава C_{21} , C_{23} , C_{25} , однако после предварительной механоактивации в воздухе и при последующем термолитическом разложении отмечается увеличение выхода n -алканов с содержанием атомов углерода 27 и 29.

После проведения МА практически во всех образцах происходит смещение максимумов распределения n -алканов в область относительно низкомолекулярных соединений (C_{18} , C_{21} , C_{23}), что говорит о протекании процессов деструкции органического вещества, в частности отрыва алифатических структур от ядра керогена. Необходимо отметить, что как в исходном сланце, так и в продуктах термолитического разложения преобладают алканы с нечетным числом атомов углерода в цепи. Это, очевидно, говорит о том, что источником n -алканов в керогене данного ГС являются жирные кислоты с четным атомом С [14, 15].

На рис. 4 представлен фракционный состав полученных пиролизатов, определенный методом имитационной разгонки. Метод заключается в определении температурных интервалов выкипания жидких продуктов на основе известных температур кипения n -алканов, находящихся в этих продуктах.

Полученные пиролизаты имеют довольно высокую температуру начала кипения, около 250 °С, очевидно, это связано с испарением «легкой» бензиновой фракции во время операций подготовки масел для хроматографического анализа. Кривые фракционного состава пиролизатов имеют сходный характер изменения. Отличается лишь пиро-

лизат исходного сланца, характеризующийся меньшим содержанием дистиллятных фракций. Дистиллятные фракции, выкипающие до 350 °С, в пиролизатах составляют 50...65 об. %, тогда как в продуктах сланца после термолитического разложения это значение составляет 30 об. %. Установлено, что механоактивация в среде декана и тетралина с последующим термолитическим разложением в среде воды позволяет увеличить выход дистиллятных фракций на 35 об. %.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности применения этапа механообработки в среде растворителей для термических процессов получения светлых продуктов из твердого углеводородного сырья (например, уголь, горючие сланцы, природные битумы).

Выводы

1. Показано, что состав и выход жидких продуктов термолитического разложения горючего сланца в среде воды существенно зависит от природы растворителя предварительной механоактивации. Применение тетралина и этанола при МА горючего сланца увеличивает выход жидких продуктов при последующем термолитическом разложении в 7–7,5 раз. Очевидно, что физико-химические свойства этих растворителей способствуют ожижению органического вещества сланца.
2. Полученные жидкие продукты преимущественно состоят из смолистых компонентов, содержание которых превышает 50 %. Углеводородные компоненты представляют собой преимущественно алифатические парафиновые углеводороды с числом атомов углерода 14–32.

Очевидно, при термоллизе сланцев в среде воды протекают окислительные реакции, вследствие чего возрастает доля кислородсодержащих соединений – смолистых компонентов.

3. Предварительная МА горючего сланца в среде растворителей с последующим термоллизом повышает выход дистиллятных фракций на 35 % по сравнению с образцом без механообработки. Возможно, это связано с протеканием реакций деструкции керогена при механохимическом

процессе измельчения горючих сланцев с последующим термическим разложением.

Работа выполнена в рамках проектов № V.44.3.2 «Структурные и химические превращения высокомолекулярных компонентов твердых каустобиолитов и нефтяных остатков в условиях экстремального воздействия физических факторов» и № 78 «Горючие сланцы: условия образования, состав и свойства наноструктурированных органических и минеральных компонентов, создание интегрированных процессов переработки».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berga J.O. Refining synthetic liquids from coal and shale. – DC: National Research Council Washington, 1980. – 206 p.
2. Савельев В.В., Головкин А.К. Механодеструкция органического вещества горючих сланцев в среде воды и этанола // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 153–156.
3. Савельев В.В., Певнева Г.С., Намхайноров Ж., Головкин А.К. Горючие сланцы Монголии // Химия твердого топлива. – 2011. – № 6. – С. 33–39.
4. Funazukuri T., Seiji Yokoi, Noriaki Wakao. Supercritical fluid extraction of Chinese Maoming oil shale with water and toluene // Fuel. – 1988. – V. 67. – № 1. – P. 10–14.
5. Тиссо Б. Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981. – 501 С.
6. Savage Ph.E. Roles of Water for Chemical Reaction in High-Temperature Water // Chem. Rev. – 2002. – V. 102. – P. 2725–2750.
7. Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомоллова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 432 с.
8. ГОСТ 23781–87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. Введ. 01–07–1988. – М.: Гос. комитет по стандартам, 1988. – 46 с.
9. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – 176 с.
10. Четина О.В., Исагулянц Г.В. Химические аспекты прямого ожижения угля // Химия твердого топлива. – 1986. – № 1. – С. 53–65.
11. Исследование горючих сланцев сысольского месторождения Коми АССР / Л.А. Наппа, И.Р. Клеммент, Н.П. Винк, Х.Э. Луйк // Горючие сланцы. – 1986. – № 3/1. – С. 1–12.
12. Состав и строение битумов из бурых углей, подвергнутых механохимической обработке / В.Б. Рубинчик, В.В. Пушканов, А.А. Чижевский, В.К. Ильин, В.А. Сухов // XI Всес. симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел: Тез. докладов. – Чернигов, 11–14 сентября 1990. – Т. 1. – С. 108–109.
13. Калугина Н.П. Инфракрасная спектроскопия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов (на примере месторождений Туркменистана) / под ред. д-ра геол.-минерал. наук Е.Л. Глебовской. – Ашхабад: Ылым, 1986. – 156 с.
14. Клеммент И.Р., Луйк Х.Э. Ожижение органического вещества горючих сланцев двух месторождений при температуре 350 °С в перегретых растворителях // Горючие сланцы. – 1986. – № 3/3. – С. 319–327.
15. Ильинская В.В. Генетическая связь углеводородов органического вещества пород и нефтей. – М.: Недра, 1985. – 160 с.

Поступила 25.06.2013 г.

THE INFLUENCE OF CONDITIONS OF OIL SHALE PRELIMINARY MECHANICAL ACTIVATION ON YIELD AND COMPOSITION OF THE PRODUCTS AT THERMOLYSIS IN WATER MEDIUM

V.V. Savelyev, A.K. Golovko, V.F. Kamyarov

Institute of Petroleum Chemistry, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Tomsk

The paper introduces the data on the yield and composition of products of thermal destruction of oil shale organic substances after their preliminary mechanical treatment. It was shown that shale preliminary mechanical treatment in tetraline and ethanol medium doubles pyro-bitumoid yield. Hydrogen predominates in gaseous products formed at shale mechanical treatment and thermolysis; resinous components predominate in liquid products. Hydrocarbons in bitumoids are mainly represented by *n*-paraffins with a number of hydrogen atoms 17–25. It was shown that preliminary mechanical activation of oil shale in decane and tetraline medium with further thermolysis in water environment provides the growth of yield of distillate fractions boiled out at 350 °C.

Key words:

Mechanodestruction, thermolysis, asphaltenes, resins, hydrocarbons, oil shale.

REFERENCES

1. Berga J.O. *Refining synthetic liquids from coal and shale*. DS., National Research Council Washington, 1980. 206 p.
2. Savelyev V.V., Golovko A.K. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012. 321, 3, pp. 153–156.
3. Savelyev V.V., Pevneva G.S., Namkhaynorov Zh., Golovko A.K. *Khimiya tverdogo topliva*, 2011. 6, pp. 33–39.
4. Funazukuri T., Seiji Yokoi, Noriaki Wakao. Supercritical fluid extraction of Chinese Maoming oil shale with water and toluene. *Fuel*, 1988. 67, 1, pp. 10–14.
5. Tisso B. *Образование и распространение нефти* (Oil formation and distribution). Moscow, Mir, 1981. 501 p.
6. Savage Ph.E. Roles of Water for Chemical Reaction in High-Temperature Water. *Chem. Rev.*, 2002. 102, pp. 2725–2750.
7. Bogomolov A.I., Temyanko M.B., Khotyntseva L.I. *Sovremennye metody issledovaniya neftey* (Modern methods of studying oils). Leningrad, Nedra, 1984. 432 p.
8. GOST 23781–87. *Gazy goryuchie prirodnye. Khromatograficheskiy metod opredeleniya komponentnogo sostava* (State Standard 23781–87–1988. Natural combustion gases. Chromatographic method for determining the volume components). Moscow, Gos. komitet po standartam, 1988. 46 p.
9. Khrenkova T.M. *Mekhanokhimicheskaya aktivatsiya ugley* (Mechano-mechanical coal activation). Moscow, Nedra, 1993. 176 p.
10. Chetina O.V., Isagulyants G.V. *Khimiya tverdogo topliva*, 1986. 1, pp. 53–65.
11. Nappa L.A., Klesment I.R., Vink N.P., Luyk Kh.E. *Goryuchie slantsy*, 1986. 3/1, pp. 1–12.
12. Rubinchik V.B., Pushkanov V.V., Chizhevskiy A.A., Ilyin V.K., Sukhov V.A. Sostav i stroenie bitumov iz burykh ugley podvergnutykh technokhimicheskoy obrabotke (Composition and structure of brown coal bitumen treated mechanochemically). *Tezisy dokladov XI Vsesoyuznogo simpoziuma po mekhanokhimii i mekhanoeemissii tverdykh tel*. (Proc. XI All-Union Symp. on mechanochemistry and mechanoemission of solid bodies). Chernigov, 11–14 September 1990. 1, pp. 108–109.
13. Kalugina N.P. *Infrakrasnaya spektrometriya pri geokhimicheskikh issledovaniyakh neftey i kondensatov (na primere mestorozhdeniy Turkmenistana)* (Infrared spectrometry in geochemical investigations of oils and condensed water. By the example of Turkmenistan oil fields). Ashkhabad, Ylym, 1986. 156 p.
14. Klesment I.R., Luyk Kh.E. *Goryuchie slantsy*, 1986. 3/3, pp. 319–327.
15. Ilyinskaya V.V. *Geneticheskaya svyaz uglevodorodov organicheskogo veshchestva porod i neftey* (Genetic relation of hydrocarbons of organic substance of rocks and oils). Moscow, Nedra, 1985. 160 p.

Поступила 25.06.2013 г.

УДК 544.452.2

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В СМЕСЯХ С ДИОКСИДАМИ

Е.В. Шинкевич, Л.О. Роот, А.П. Ильин

Томский политехнический университет
E-mail: hartnett@sibmail.com

Изучены выходы нитридов титана, циркония и гафния в продуктах сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с соответствующими диоксидами. Установлено, что максимальный выход нитрида титана достигается при содержании нанопорошка алюминия 30...55 мас. %, нитрида циркония – более 20 мас. % и нитрида гафния – выше 15 мас. %. Полученные результаты объясняются высокой восстановительной способностью нанопорошка алюминия при горении и химическим связыванием азота воздуха, снижением активности кислорода при высоких температурах.

Ключевые слова:

Синтез сжиганием, нанопорошок алюминия, нитриды металлов, горение в воздухе, четвертая группа побочная подгруппа Периодической системы.

Введение

Современное материаловедение направлено на развитие производства композиционных материалов, которые могли бы успешно выполнять свои функции в экстремальных условиях. Нитриды элементов IV группы побочной подгруппы близки к сверхтвердым (24 ГПа), тугоплавким (более 2500 °С) и износостойким материалам [1]. Поэтому нитриды имеют перспективы их применения в составе композиционных материалов, для обработки металлических сплавов, в электротехнике и микроэлектронике.

Наиболее распространенным методом синтеза нитридов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Согласно условиям СВС нитридов проводится в среде чистого азота под давлением [2]. Длительное время считалось, что нитриды можно получить, создав сильнейшую восстановительную среду при низких температурах [3], но в этих экспериментах не были достигнуты существенные результаты по химическому связыванию азота. Технология, основанная на новом явлении высокотемпературного химического связывания азота воздуха, не требует азота высокой чистоты, повышенного давления и сложного оборудования, работающего при высоком давлении. Синтез нитридов титана, циркония и гафния из их диоксидов протекает при сгорании смесей с нанопорошком алюминия (НПАл) при температуре более 1800 °С и к настоящему времени является недостаточно изученным.

Целью настоящей работы являлось определение выходов нитридов титана, циркония и гафния в зависимости от содержания нанопорошка алюминия в смесях при их сгорании в воздухе.

Методики экспериментов

В работе использовали нанопорошок алюминия (среднеповерхностный диаметр частиц 90 нм), полученный при помощи электрического взрыва проводников в среде аргона и пассивированный малыми добавками воздуха [4], а также грубодис-

персные порошки (среднеповерхностный диаметр 30–60 мкм) диоксидов титана, циркония и гафния марки чда.

Смешение НПАл с порошками диоксидов проводили в сухом виде механическим способом – растиранием смесей на кальке. С целью перемешивания и выравнивания распределения компонентов по объему образца и разрушения агломератов все полученные смеси многократно просеивали через сито с размером ячеек 63 мкм.

Синтез нитридосодержащих продуктов осуществляли в воздухе в условиях теплового взрыва при естественном теплообмене и циркуляции. Процесс горения инициировали локальным нагревом образца с помощью нихромовой спирали, через которую пропускали импульс электрического тока.

Определение наноструктурных характеристик НПАл проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol» (Япония).

Предварительно была проведена оценка смесей на пирофорность: определено влияние оксидов на параметры химической активности [5] исходного нанопорошка алюминия, которые рассчитывали на основе данных дифференциального термического анализа (ДТА) с использованием термодетектора SDT Q600 (США). Образцы нагревали с постоянной скоростью (10 град/мин) в атмосфере воздуха в интервале температур 20...1000 °С. Реакционную способность нанопорошков оценивали по следующим параметрам химической активности: температура начала окисления ($T_{н.о.}$, °С), максимальная скорость окисления металла (максимальный рост массы образца, $V_{ок}$, мас. % / мин.), степень окисленности (отношение массы окисленного металла к массе исходного металла в образце, α , %) и тепловой эффект (ΔH , Дж/г).

Для определения фазового состава исходных порошков и продуктов их окисления проводили рентгенофазовый анализ (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-3,0 (Россия) (рентгеновская трубка БСВ-9, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение). Скорость разверт-

ки гониометра составляла 2–4 град/мин. Для идентификации кристаллических фаз, входящих в состав нанопорошков и продуктов их сгорания, использовали картотеку JCPDS ICDD.

Обозначения образцов и массы порошков смесей НПАІ и диоксидов металлов (MeO_2) представлены в табл. 1.

Таблица 1. Состав образцов смесей НПАІ и MeO_2

№ обр.	Масса порошка MeO_2 в образце, г	Масса НПАІ в образце, г	Содержание НПАІ в образце, мас. %
Ме-1	3,2	0,4	11,1
Ме-2	3,2	0,8	20,0
Ме-3	3,2	1,6	33,3
Ме-4	3,2	2,4	42,9
Ме-5	3,2	3,2	50,0
Ме-6	3,2	4,0	55,6
Ме-7	3,2	6,4	66,7

Результаты экспериментов

Анализ параметров химической активности смесей НПАІ с TiO_2 показал, что температура начала окисления в основном уменьшалась с увеличением содержания НПАІ в смесях (табл. 2).

Таблица 2. Параметры химической активности исследуемых смесей НПАІ и диоксида титана

№ обр.	$T_{\text{н.о.}}, ^\circ\text{C}$	α , %	V_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
Ti-1	535	0,09	0,063	1000,8
Ti-2	500	0,15	0,115	1806,0
Ti-3	455	0,27	0,167	2970,4
Ti-4	463	0,35	0,192	4015,2
Ti-5	460	0,40	0,250	4443,8
Ti-6	413	0,35	0,290	4939,5
Ti-7	460	0,26	0,850	4626,7

Для смеси, содержащей 11,1 мас. % НПАІ, температура начала окисления составляла 535°C , а для смеси с содержанием НПАІ 66,7 мас. % – 460°C (табл. 2), тогда как для НПАІ без добавок начало окисления происходило при 410°C [6].

Для степени окисленности смесей было характерно увеличение значений по мере роста содержания НПАІ, начиная от 0,09 % для смеси с содержанием НПАІ 11,1 мас. % и до 0,35 % для смеси с его содержанием 55,6 мас. %. Исключением являлась смесь с содержанием НПАІ 66,7 мас. %, для которой степень окисленности составила 0,26 % (табл. 2, обр. Ti-7).

Наибольшее значение максимальной скорости окисления смесей НПАІ с TiO_2 наблюдали для образца с содержанием НПАІ 66,7 мас. % (табл. 2, обр. Ti-7), оно составляло 0,85 мас. %/с. С ростом содержания НПАІ в образце наблюдалось увеличение максимальной скорости окисления от 0,063 до 0,850 мас. %/с. (табл. 2, обр. Ti-1, Ti-7), т. е. максимальная скорость окисления смесей увеличилась в 13 раз.

Тепловой эффект имел закономерную тенденцию к увеличению своего значения по мере роста

содержания НПАІ: от 1000,8 Дж/г при содержании НПАІ 11,1 мас. % (табл. 2, обр. Ti-1) до 4626,7 Дж/г при содержании НПАІ 66,7 мас. % (табл. 2, обр. Ti-7).

Согласно результатам исследования параметров химической активности смесей НПАІ с диоксидом циркония температура начала окисления смесей, в общем, также убывала (табл. 3).

Таблица 3. Параметры химической активности исследуемых смесей НПАІ и диоксида циркония

№ обр.	$T_{\text{н.о.}}, ^\circ\text{C}$	α , %	V_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
Zr-1	545	0,08	0,08	893,0
Zr-2	455	0,16	0,08	1702,7
Zr-3	455	0,27	0,16	3232,9
Zr-4	413	0,33	0,25	3921,3
Zr-5	455	0,40	0,26	4678,2
Zr-6	413	0,41	0,25	4763,9
Zr-7	440	0,51	0,34	6003,8

Максимальная скорость окисления смесей, их степень окисленности и тепловой эффект имели тенденцию к повышению значений по мере увеличения содержания НПАІ в смеси с диоксидом циркония (табл. 3).

Согласно ДТА смесей НПАІ с диоксидом гафния были рассчитаны параметры химической активности, которые приведены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры химической активности исследуемых смесей НПАІ и диоксида гафния

№ обр.	$T_{\text{н.о.}}, ^\circ\text{C}$	α , %	V_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
Hf-1	574	0,114	0,006	2584
Hf-2	575	0,229	0,011	2735
Hf-3	573	0,285	0,011	4040
Hf-4	577	0,433	0,020	4731
Hf-5	568	0,523	0,020	5860
Hf-6	580	0,565	0,030	6038
Hf-7	575	0,829	0,033	8548

Температура начала окисления смесей НПАІ с порошком диоксида гафния с ростом содержания НПАІ в смесях была стабильна (табл. 4): оставалась в пределах ошибки измерений. С увеличением содержания НПАІ степень окисленности и максимальная скорость окисления смесей увеличивались в 7,0 и 5,5 раз, соответственно (обр. Hf-1–Hf-7). Удельный тепловой эффект для смесей также увеличивался с 2584 и достигал 8548 Дж/г.

Процессы горения смесей НПАІ с диоксидами в атмосфере воздуха исследовали в одинаковых экспериментальных условиях, которые для данной работы были приняты стандартными. После инициирования в одной точке по поверхности образца распространялись тепловые волны, перекрывавшие друг друга. При этом температура не превышала 1200°C (первая стадия, «красное свечение»). Затем из центра образца наблюдалось возникновение яркого белого свечения, которое постепенно

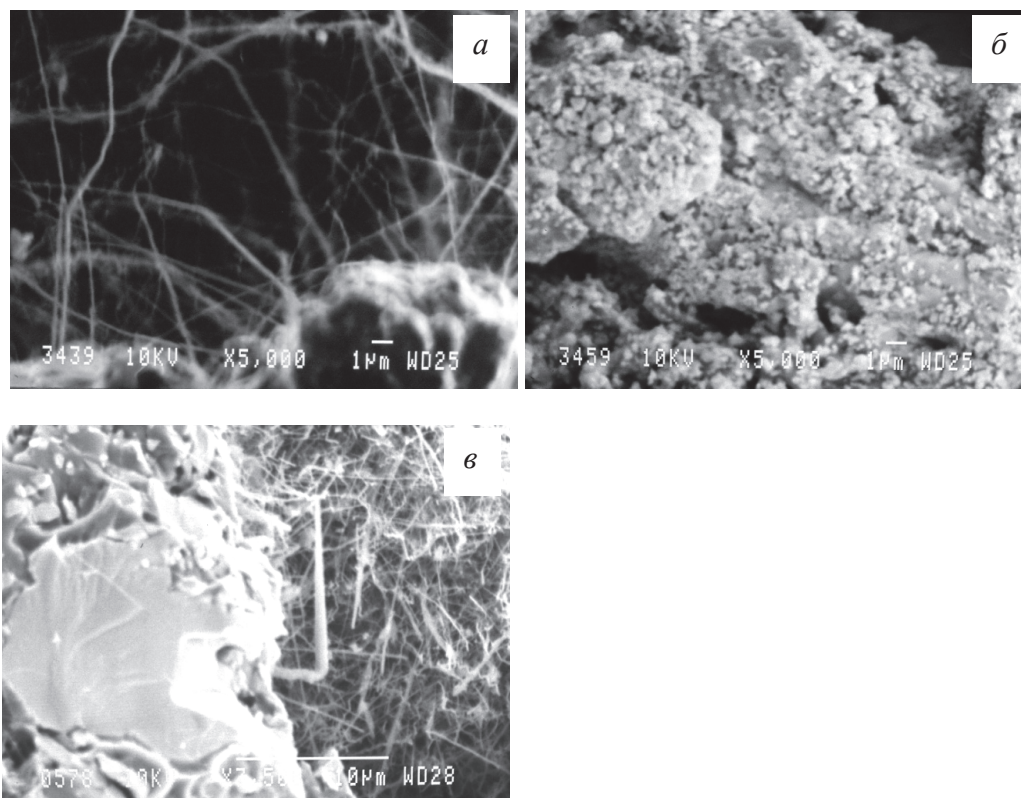


Рис. 1. Микрофотографии продуктов сгорания в воздухе смесей с соотношением исходных веществ: а) НПАІ: $\text{TiO}_2=50:50$; б) НПАІ: $\text{ZrO}_2=20:80$; в) НПАІ: $\text{HfO}_2=55,6:44,4$

охватывало весь образец (стадия 2). Во время протекания второй стадии температура образца достигала 2400°C , после чего происходило медленное остывание образца. Температуру при горении измеряли неконтактным методом с использованием пирометра ЛОП-72.

Для электронной микроскопии от исходного спеченного образца отделяли определенный фрагмент размером $\sim 1\text{ мм}^2$ и изучали структуру с помощью электронного микроскопа (рис. 1).

Характерной особенностью продуктов сгорания смесей НПАІ с диоксидом титана с содержанием НПАІ (50 мас. %) в исходной смеси (рис. 1, а) являлось формирование нитевидных кристаллов нитрида алюминия длиной до $20\ldots 30\text{ мкм}$ и толщиной $0,1\ldots 0,3\text{ мкм}$.

Продукты сгорания смесей НПАІ с диоксидом циркония при содержании НПАІ до 20,0 мас. % представляли собой крупные спеченные агломераты с высокой пористостью (рис. 1, б).

В продуктах сгорания смесей НПАІ с диоксидом гафния при содержании НПАІ 55,6 мас. % наряду с нитевидными кристаллами появлялись крупные частицы ($10\ldots 15\text{ мкм}$) с признаками начала кристаллизации (рис. 1, в).

В результате обработки данных рентгенофазового анализа в продуктах сгорания образцов смесей НПАІ с диоксидами металлов были обнаружены следующие соединения: MeN , AlN , Al_2O_3 и остаточные НПАІ и MeO_2 (рис. 2).

При увеличении содержания НПАІ в смеси с диоксидом титана происходило повышение содержания TiN в продуктах сгорания (рис. 3, а), достигая максимума 83 % при 43 мас. % НПАІ. При дальнейшем увеличении содержания НПАІ (более 60 мас. %) выход TiN уменьшался.

ZrN был обнаружен в продуктах сгорания образцов с содержанием 20 мас. % и более НПАІ. Содержание ZrN достигало максимального значения 56 % при 67 мас. % НПАІ (рис. 3, б). Дальнейшее увеличение количества введенного в исходную смесь НПАІ практически не влияло на содержание ZrN .

Согласно РФА при содержании НПАІ в диапазоне $10\ldots 55\text{ мас. \%}$ в смеси с диоксидом гафния выход HfN в продуктах сгорания оставался неизменным (рис. 3, в), достигая максимума 61 % уже при 11 мас. % НПАІ. При дальнейшем увеличении содержания НПАІ выход HfN уменьшался.

Обсуждение результатов

Были приготовлены смеси НПАІ с диоксидами титана, циркония и гафния, для них были определены параметры химической активности при нагревании в воздухе. Согласно термограммам смеси были не пирофорны и устойчивы при нагревании в диапазоне $200\ldots 400^\circ\text{C}$. При увеличении содержания нанопорошка алюминия тепловой эффект сгорания возрастал, как и максимальная скорость окисления. Эти данные позволяют сделать заклю-

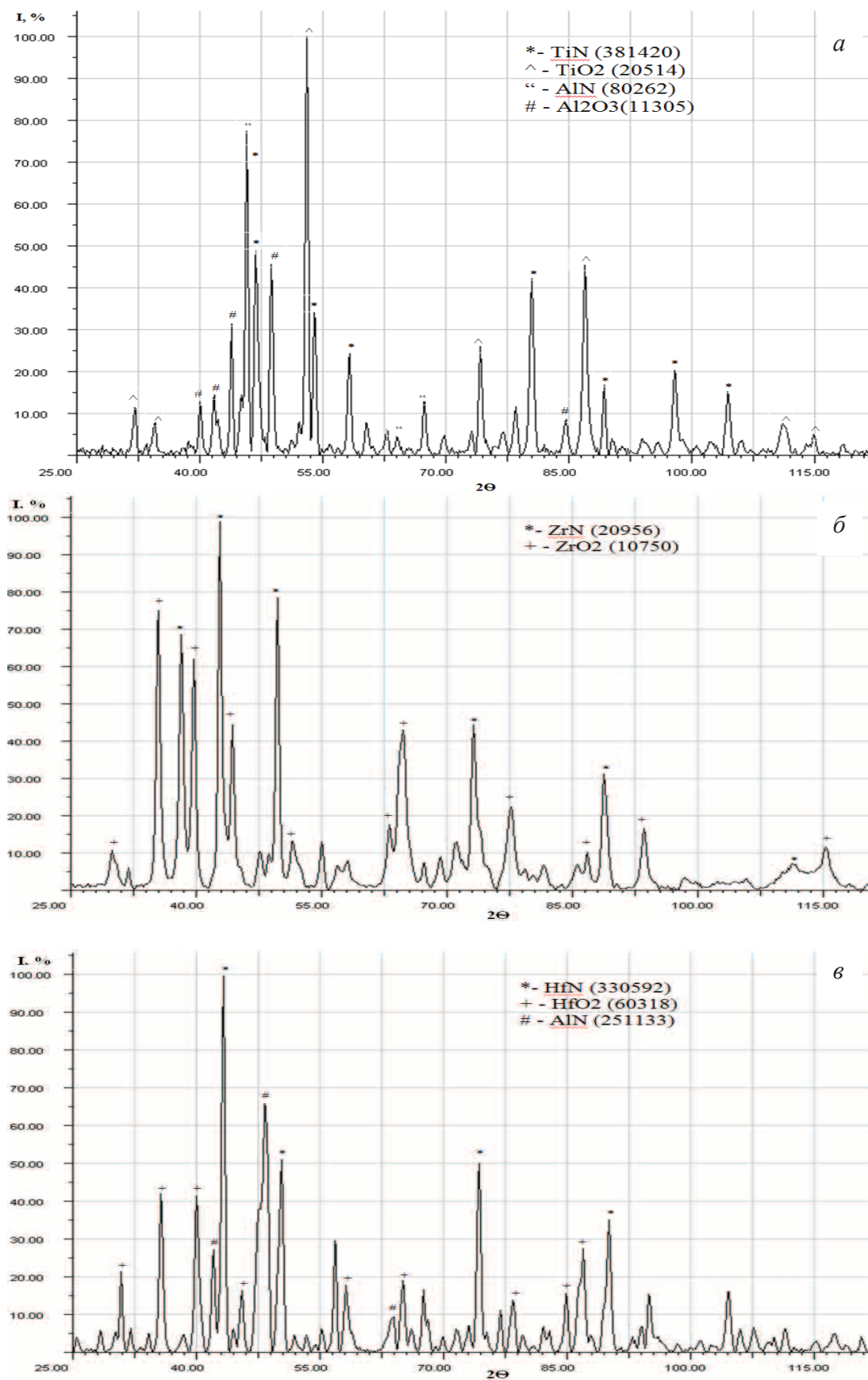


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов сгорания смесей НПАИ и MeO_2 а) Ti-5; б) Zr-2; в) Hf-6 (табл. 1)

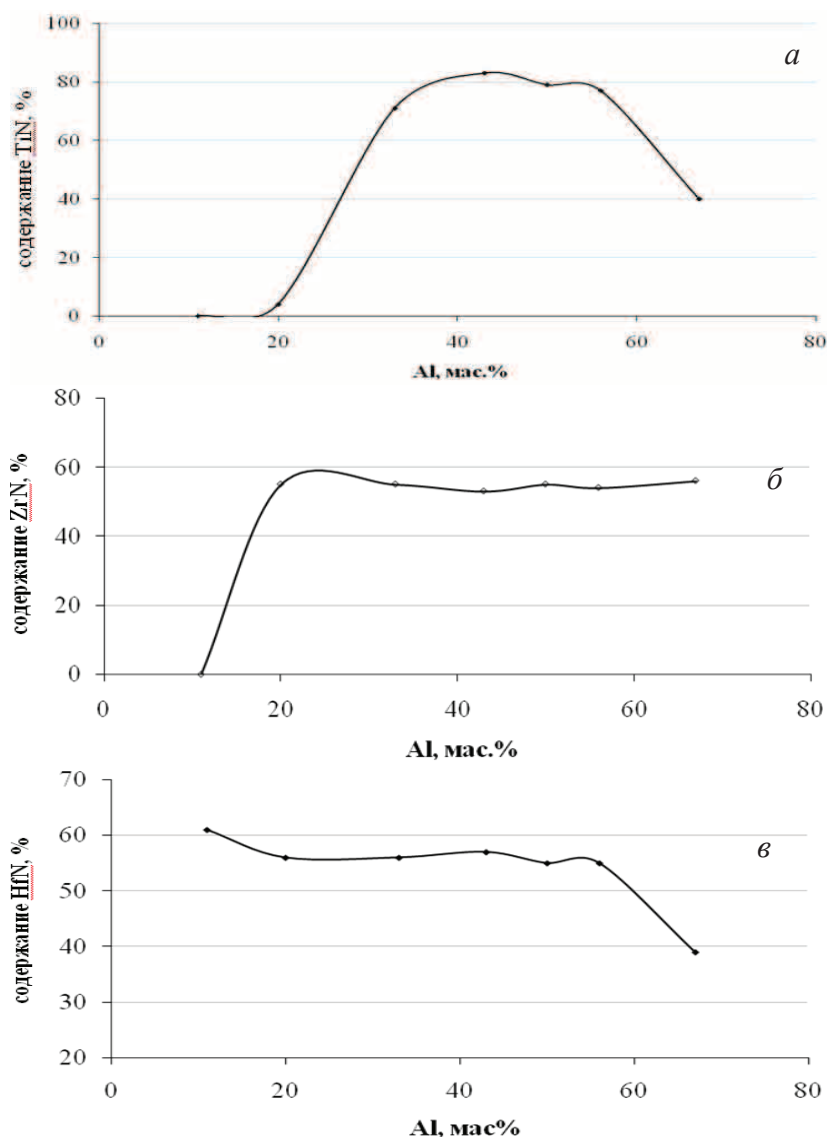


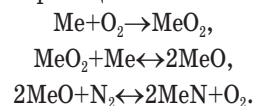
Рис. 3. Зависимости относительного содержания нитридов в конечных продуктах сгорания от содержания НПАИ в исходной смеси: а) TiN; б) ZrN; в) HfN

чение о возможности переработки исследованных смесей и их нечувствительности к нагреванию до 200 °С.

При сгорании в воздухе смесей нанопорошка алюминия с диоксидами металлов (масса смесей 3,6...9,6 г) согласно РФА образовались нитриды титана, циркония и гафния, выход которых зависел от соотношения компонентов в исходной смеси. Для смеси с диоксидом титана нитрид титана являлся основной кристаллической фазой при содержании нанопорошка алюминия 35...55 мас. %. Максимальный выход нитрида циркония соответствовал другому соотношению компонентов – содержанию нанопорошка алюминия от 20 до 60 мас. % в смеси. Нитрид гафния также был синтезирован при горении смесей нанопорошка алюминия с его диоксидом. При этом максимальный выход наблюдался при содержании нанопорошка

алюминия в смеси от 10 до 55 мас. %. Относительные выходы нитридов титана, циркония и гафния составили 80, 55 и 55 отн. %, соответственно. Во всех образцах также присутствовал нитрид алюминия.

Процесс формирования нитридов титана, циркония и гафния в условиях горения представляет ряд химических реакций:



Таким образом, синтезом сжиганием в воздухе были получены керамические порошки, содержащие нитриды титана, циркония и гафния, которые могут использоваться в качестве прекурсоров и компонентов для изготовления керамических изделий [7].

Выводы

1. В продуктах сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия и диоксидов титана, циркония и гафния образуются самостоятельные кристаллические фазы нитрида.
2. Установлено, что выход нитридов в продуктах синтеза сжиганием максимален при следующем содержании нанопорошка алюминия в смесях с диоксидами: нитрида титана – 43 мас. %, нитрида циркония – 67 мас. %, нитрида гафния – 11 мас. %.
3. При горении в воздухе смесей нанопорошка алюминия с диоксидами происходит восстано-

вление до титана, циркония и гафния, последующее азотирование протекает в условиях пониженной химической активности кислорода.

4. Предлагаемый способ синтеза сжиганием в воздухе приводит к связыванию азота воздуха и получению нитридосодержащих керамических порошков, которые представляют собой прекурсоры или сырье для получения керамических изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ НИР 3.3055.2011 и при частичной поддержке гранта ФЦП ГК № 16.552.11.7063.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1978. – 356 с.
2. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы / под ред. Акад. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1983. – С. 6–44.
3. Денисов Н.Т., Кобелев С.И., Шестаков А.Ф. Механизм восстановления молекулярного азота до гидразина гидроксидом двухвалентного хрома // Кинетика и катализ. – 1996. – Т. 37. – № 4. – С. 528–533.
4. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / под ред. А.П. Ильина. – Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2005. – 148 с.
5. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуневский Г.В. Об активности порошка алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
6. Рот Л.О., Сморгина К.С., Звягинцева Е.С., Ильин А.П. Каталитическое действие добавок оксида хрома (III) на процесс горения нанопорошка алюминия в воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 5–9.
7. Хабас Т.А. Синтез керамических прекурсоров кордиерит-нитридного состава // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 12. – С. 28–33.

Поступила 06.03.2013 г.

UDC 544.452.2

PREPARATION OF TITANIUM, ZIRCONIUM AND HAFNIUM NITRIDES WHILE COMBUSTING IN THE AIR THE ALUMINUM NANOPOWDER IN MIXTURES WITH DIOXIDES

E.V. Shinkevich, L.O. Root, A.P. Ilyin

Tomsk Polytechnic University

The authors have studied the yields of titanium, zirconium and hafnium nitrides in air combustion products of the mixtures of aluminum nanopowder with related dioxides. It was ascertained that maximum yield of titanium nitride is achieved at aluminum nanopowder content of 30...55 wt. %, zirconium nitride – more than 20 wt. % and hafnium nitride – higher than 15 wt. %. The results obtained are explained by high reducing capacity of aluminum nanopowder while combusting and by chemical binding of air nitrogen, and by the decrease of oxygen activity at high temperatures.

Key words:

Combustion synthesis, aluminum nanopowder, nitrides of metals, combustion in the air, fourth group collateral subgroup of Periodic system.

REFERENCES

1. Samsonov G.V. *Nitridy* (Nitrides). Kiev, Naukova dumka, 1978. 356 p.
2. Merzhanov A.G. *Samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturnyy sintez* (Self-propagating high-temperature synthesis). *Fizicheskaya khimiya. Sovremennye problemy* (Physical chemistry. Current problems). Moscow, Khimiya, 1983, pp. 6–44.
3. Denisov N.T., Kobelev S.I., Shestakov A.F. *Kinetika i kataliz*, 1996. 37, 4, pp. 528–533.
4. Nazarenko O.B., Ilyin A.P. *Elektrovzryvnye nanoporoshki: poluchenie, svoystva, primeneniye* (Electro explosive powders: production, properties, application). Tomsk, Tomsk Polytechnic University, 2005. 148 p.
5. Ilyin A.P., Gromov A.A., Yablunovskiy G.V. *Fizika goreniya i vzryva*, 2001. 37, 4, pp. 58–62.
6. Root L.O., Smorygina K.S., Zvyagintseva E.S., Ilyin A.P. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012. 320, 3, pp. 5–9.
7. Khabas T.A. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2004. 12, pp. 28–33.

УДК 681.5

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ СВИНЦОВОГО АГЛОМЕРАТА В ШАХТНЫХ ПЕЧАХ

Г.К. Шадрин, А.Ж. Аяганова

Восточно-Казахстанский государственный технический университет, г. Усть-Каменогорск

E-mail: AyazhanAyaganova@mail.ru

Рассмотрен процесс переработки свинцового агломерата в шахтных печах. Предложен метод разбиения рабочего пространства шахтной печи на зоны. Показан подход к применению ячеечных моделей построения процессов шахтной плавки. Разработана математическая модель материальных потоков восстановительной зоны шахтной печи.

Ключевые слова:

Шахтная печь, свинец, математическая модель, ячейка идеального смешения, материальный баланс.

В связи со стремительным прогрессом вычислительной техники, а так же с широким распространением цифровых ЭВМ появилась возможность реализации математических моделей сложных процессов, отражающих основные закономерности их протекания.

Работа шахтных печей представлена рядом сложных химических и физических процессов, протекающих в шихте, пронизываемой встречным потоком газов. Важными контролируемыми параметрами являются выход свинца и потеря свинца с отвальным шлаком. Динамические свойства термохимического процесса, протекающего в шахтной печи, являются выражением взаимосвязи большого числа величин различной физической природы. Это взаимосвязь определяется в основном химическими, физико-химическими и гидродинамическими закономерностями, а также требованиями материального и теплового баланса [1–3].

Особенность динамических связей состоит в весьма большом транспортном запаздывании при воздействии на вход системы со стороны изменения состава и расхода шихты и существенном сокращении запаздывания при изменениях расхода подаваемого дутья [4].

Сложность тепло- и массообменных процессов, протекающих в шахтных печах, отсутствие надежных данных о теплофизических характеристиках перерабатываемых в них материалов в значительной степени ограничивает возможность применения расчетных методов при оценке тепловой работы шахтных печей. В настоящее время эффективность работы шахтных печей оценивается в основном на базе статической обработки производственных данных [5].

Основные показатели шахтной свинцовой плавки зависят от целого комплекса входных параметров, и поэтому оптимальное управление процессом плавки нельзя решать только на уровне систем автоматической стабилизации отдельных входных и выходных параметров, необходимо построение математических моделей и алгоритмов управления [4].

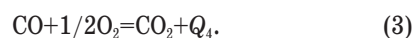
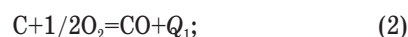
Шахтная печь представляет собой агрегат с вертикальным рабочим пространством, в которое сверху загружают специально подготовленную шихту и кокс, а снизу через фурмы вдувают воз-

дух. В шахте происходит нагрев и расплавление шихты, сопровождаемое химическими реакциями, в результате чего получают черновой металл, шлак, штейн и шпейзу [6].

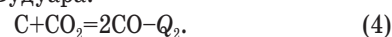
Исходными материалами для плавки являются свинцовый агломерат, кокс и воздух. Агломерат содержит свинец, сопутствующие металлы и все необходимые компоненты для образования шлака. Загрузка агломерата и кокса в печь осуществляется послойно (рис. 1). В нижней части печи (горне) скапливаются жидкие продукты плавки: черновой свинец, штейн, шлак. Выше слоя шлака расположен столб шихты, нижняя часть (0,5...1,0 м) которого состоит из раскаленного кокса (фокус печи). Для горения кокса через фурмы в печь подают сжатый воздух. В результате интенсивного горения кокса температура в фокусе печи достигает 1500 °С. Раскаленные печные газы, проходя через столб шихты, нагревают ее и участвуют в реакциях восстановления окисленных соединений свинца и других металлов. На выходе из печи (в колошнике) газы имеют температуру 200...400 °С.

Столб шихты (4...6 м) по мере выгорания кокса и выплавки продуктов плавки медленно опускается вниз (около 1 м/ч), и его пополняют очередными загрузками агломерата и кокса. Жидкие продукты плавки стекают вниз и собираются во внутреннем горне, где вследствие разности плотностей расслаиваются и выпускаются из печи по мере накопления.

Кокс, загружаемый в печь, играет роль топлива и роль восстановителя. Сжигание кокса является основным процессом в шахтной плавке, влияющим на состав газовой фазы и удельную производительность печи [7]. В области фурм кокс сгорает по реакциям:



Горячие газы, поднимаясь вверх, нагревают шихту, CO_2 взаимодействуют с раскаленным коксом по реакции Будуара:



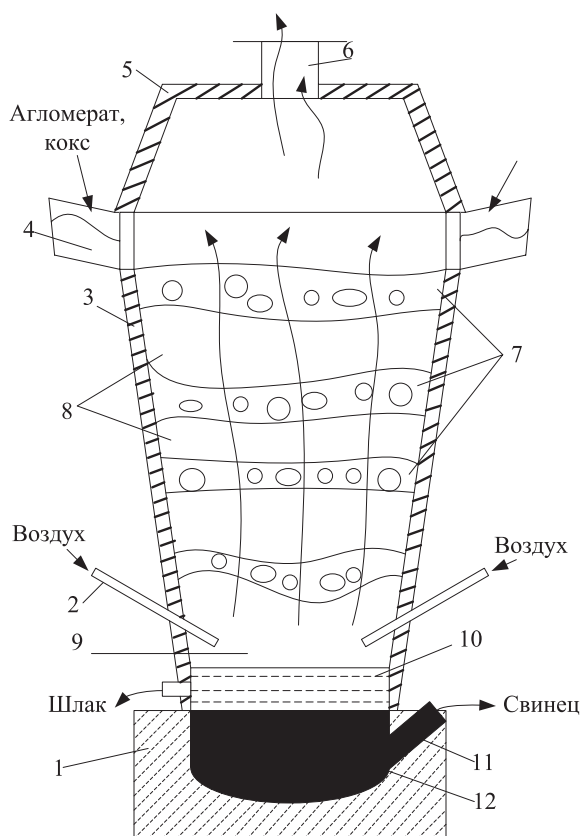


Рис. 1. Схема шахтной печи свинцовой плавки: 1 – горн; 2 – фурмы; 3 – шахта печи; 4 – загрузочные люки; 5 – колошник; 6 – газоход; 7 – агломерат; 8 – кокс; 9 – фокус печи; 10 – шлак; 11 – сифон для выпуска свинца; 12 – свинец

Образующийся по реакции (1) оксид углерода является основным восстановителем в шахтной печи. Восстановление оксидов металлов оксидом углерода происходит в результате протекания реакции:



Основными химическими процессами являются: горение кокса и восстановление оксидных соединений шихты. Условно, исходя из поведения шихты и распределения температур, рабочее пространство шахтной печи по вертикальному сечению разделим на зоны (рис. 2). Внутренний горн (зона 1) заполнен жидкими продуктами плавки, коксом и тугоплавкими компонентами агломерата, не успевшими прореагировать в шахте печи. Температура в ней 700...1000 °С. На фурмах всегда присутствует больший или меньший по высоте слой, состоящий преимущественно из кокса (зона 6) при $t \approx 1250$ °С.

Немного выше фурм располагается окислительная зона (зона 2). Это зона самых высоких температур (1300...1500 °С). Она заглублена к центру печи на 300...400 мм и имеет примерно такую же протяженность по высоте. В центре печи располагается непроплавляемый слой шихты при $t \approx 200$...700 °С (зона 5). По-видимому, толщина это-

го слоя изменяется в зависимости от условий процесса. Зона 7 является зоной настывлей ($t \approx 150$...300 °С). Выше окислительной зоны располагается восстановительная зона 3, t до 900 °С, где происходит процесс газификации углерода и восстановление оксидов металлов. Высота этой зоны от уровня фурм 3...3,5 м.

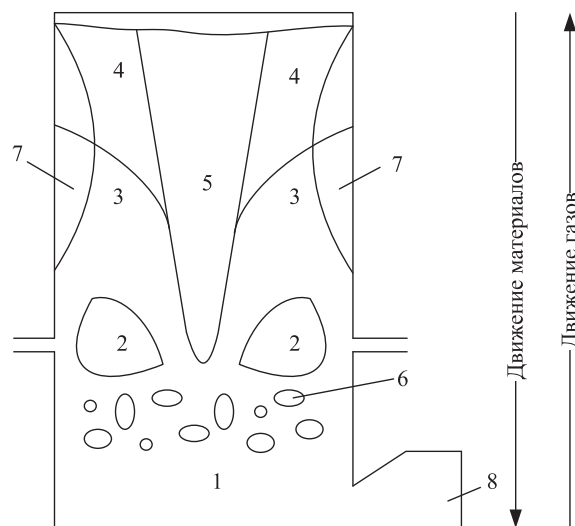


Рис. 2. Схема расположения реакционных зон

И, наконец, верхние горизонты печи занимает подготовительная зона 4, где шихта нагревается до 400...450 °С. Зона 8 – сифон.

На основе изученной литературы [1–7] рабочее пространство шахтной печи условно разделили на зоны: нагрева; зону запаздывания 1; восстановительную; окислительную; зону запаздывания 2; зону продуктов плавки (рис. 3).

Было принято допущение, что зона нагрева, восстановительная и окислительная зоны – ячейки идеального смешения. Зона запаздывания 1, зона запаздывания 2 – ячейки идеального вытеснения [8, 9].



Рис. 3. Шахтная печь с разбиением на зоны

В восстановительной зоне реакции (2)–(5) являются основными. В окислительной зоне реакции (1), (4) являются основными.

Было принято, что в восстановительной зоне протекает эквивалентная реакция (6):



Условно принято, что объемы ячеек не изменяются, не зависят от режима печи. Входной поток материалов постоянен. Концентрация содержания свинца и кокса изменяется. В окислительной зоне не происходит восстановительных реакций.

Загрузка материалов равномерна по всей поверхности печи. Горение кислорода равномерно по всему объему окислительной зоны. Восстановительные реакции происходят однородно по всему объему восстановительной зоны. В зонах запаздывания не происходит физико-химических процессов.

Кроме того, принято следующее допущение: образование шлака происходит на входе в зону запаздывания 2. Поток шлака линейно зависит от температуры в восстановительной зоне.

Для нахождения зависимости содержания свинца в отвальном шлаке, в зависимости от влияющих факторов, было составлено уравнение материального баланса по окиси свинца в восстановительной зоне.

Поскольку в зоне нагрева химических превращений не происходит, материальный баланс в восстановительной зоне находится из соотношения (7):

$$q_{\text{вх}} - q_{\text{вых}} - q_{\text{х.р.}} = q_{\text{нак}}, \quad (7)$$

где $q_{\text{вх}}$ – входной поток PbO, м³/ч; $q_{\text{вых}}$ – выходной поток PbO, м³/ч; $q_{\text{х.р.}}$ – скорость химической реакции, м³/ч; $q_{\text{нак}}$ – поток на накопление, м³/ч.

Входной поток найден по формуле (8):

$$q_{\text{вх}} = v^{\text{вх}} \cdot C_{\text{PbO}}^{\text{вх}}, \quad (8)$$

где $v^{\text{вх}}$ – входной поток шихты, м³/ч; $C_{\text{PbO}}^{\text{вх}}$ – начальное содержание PbO в шихте, %.

Выходной поток найден по формуле (9):

$$q_{\text{вых}} = F_{\text{ш}} C_{\text{PbO}}, \quad (9)$$

где $F_{\text{ш}}$ – поток шлака, м³/ч; C_{PbO} – содержание PbO, %.

Поток шлака найдем из соотношения (10):

$$F_{\text{ш}} = \kappa_{\text{ш}} (T_{\text{в.з.}} - T_{\text{ном.в.з.}}), \quad (10)$$

где $\kappa_{\text{ш}}$ – коэффициент шлакообразования, зависит от температуры печи и производительности печи; $T_{\text{в.з.}}$ – температура в восстановительной зоне, °С; $T_{\text{ном.в.з.}}$ – номинальная температура в восстановительной зоне, °С.

Учитывая формулу (10), выражение выходного потока примет вид (11):

$$q_{\text{вых}} = \kappa_{\text{ш}} (T_{\text{в.з.}} - T_{\text{ном.в.з.}}) C_{\text{PbO}}, \quad (11)$$

где $\kappa_{\text{ш}}$ – коэффициент шлакообразования, зависит от температуры печи и производительности печи; $T_{\text{в.з.}}$ – температура в восстановительной зоне, °С; $T_{\text{ном.в.з.}}$ – номинальная температура в восстановительной зоне, °С; C_{PbO} – содержание PbO, %.

Так как химическая реакция (5) является гетерогенной, то выражение скорости химической реакции примет следующий вид, формула (12):

$$q_{\text{х.р.}} = \kappa C_{\text{с}} S_{\text{PbO}}, \quad (12)$$

где κ – константа скорости реакции; $C_{\text{с}}$ – содержание углерода в коксе, %; S_{PbO} – площадь поверхности реакции, м².

Константа скорости реакции может быть рассчитана из выражения (13):

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (13)$$

где E_a – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; A – число столкновений.

Было принято, что площадь поверхности реакции S_{PbO} зависит от содержания окиси свинца C_{PbO} в шихте линейно, формула (14):

$$S_{\text{PbO}} = \kappa_2 C_{\text{PbO}}, \quad (14)$$

где κ_2 – коэффициент пропорциональности; $C_{\text{с}}$ – содержание углерода в коксе, %; C_{PbO} – содержание PbO в шихте, %.

С учетом формул (13), (14) выражение для расчета скорости химической реакции примет вид (15):

$$q_{\text{х.р.}} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} C_{\text{с}} \kappa_2 C_{\text{PbO}}, \quad (15)$$

где E_a – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; A – число столкновений; κ_2 – коэффициент пропорциональности; $C_{\text{с}}$ – содержание углерода в коксе, %; C_{PbO} – содержание PbO в шихте, %.

Поток на накопление в ячейке идеального смешения имеет вид (16):

$$q_{\text{нак}} = V \frac{dC_{\text{PbO}}}{dt}, \quad (16)$$

где V – объем ячейки (восстановительной зоны), м³; C_{PbO} – содержание PbO в шихте, %.

С учетом формул (8), (11), (15), (16) выражение материального баланса примет вид (17):

$$v^{\text{вх}} C_{\text{PbO}}^{\text{вх}} - \kappa_{\text{ш}} (T_{\text{в.з.}} - T_{\text{ном.в.з.}}) C_{\text{PbO}} - A e^{\frac{-E_a}{RT}} C_{\text{с}} \kappa_2 C_{\text{PbO}} = V \frac{dC_{\text{PbO}}}{dt}, \quad (17)$$

где $v^{\text{вх}}$ – входной поток шихты, м³/ч; $C_{\text{PbO}}^{\text{вх}}$ – начальное содержание PbO в шихте, %; $\kappa_{\text{ш}}$ – коэффициент шлакообразования; $T_{\text{в.з.}}$ – температура в восстановительной зоне, °С; $T_{\text{ном.в.з.}}$ – номинальная температура в восстановительной зоне, °С; C_{PbO} – содержание PbO, %; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; A – число столкновений; $C_{\text{с}}$ – содержание углерода в коксе, %; κ_2 – коэффициент пропорциональности; V – объем ячейки (восстановительной зоны), м³.

Выводы

Рассмотрена шахтная печь как объект моделирования. Составлена схема эквивалентных хими-

ческих реакций процесса. Выполнено условное разбиение рабочего пространства на идеализированные зоны: окисления, восстановления, нагрева и запаздывания, позволяющие упростить математическое описание. Разработана математическая модель зоны восстановления, отражающая потоки свинца в продукты плавки.

тическое описание. Разработана математическая модель зоны восстановления, отражающая потоки свинца в продукты плавки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шадрин Г.К., Аяганова А.Ж. Особенности математического моделирования и автоматизация шахтных печей для выплавки свинца // Вестник Семипалатинского государственного университета им. Шакарима. – 2011. – № 3. – С. 27–30.
2. Ашимов А., Лисовский Д.И. О построении математической модели шахтной печи для целей автоматизации плавки окисленных никелевых руд // Изв. Вузов. Сер. «Цветная металлургия». – 1963. – № 1. – С. 144–152.
3. Ашимов А., Лисовский Д.И. К вопросу о математической модели зоны активного теплообмена шахтной печи для плавки окисленных никелевых руд // Изв. Вузов. Сер. «Цветная металлургия». – 1963. – № 3. – С. 151–156.
4. Основы металлургии. Т. 6. Средства и системы автоматического контроля и управления в цветной металлургии / под ред. И.А. Стригина, А.В. Троицкого. – М.: Металлургия, 1973. – 679 с.
5. Металлургическая теплотехника. Т. 2. Конструкция и работа печей / под ред. В.А. Кривандина, И.Н. Неведомская, В.В. Кобахидзе и др. – М.: Металлургия, 1986. – 592 с.
6. Металлургия тяжелых цветных металлов / под ред. Н.В. Марченко, Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебрандт. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 394 с.
7. Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка. – М.: Металлургия, 1985. – 263 с.
8. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. – М.: Высшая школа, 1991. – 400 с.
9. Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1969. – 565 с.

Поступила 15.02.2013 г.

UDC 681.5

MATHEMATICAL MODEL OF LEAD CONCENTRATE PROCESSING IN SHAFT FURNACES

G.K. Shadrin, A.Zh. Ayaganova

East Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk

The paper considers lead concentrate processing in blast furnaces. The authors have proposed a method of a shaft furnace workspace area partitioning. The approach to application of cell models for building blast smelting processes was shown. The mathematical model of material flows of shaft furnace reduction zone was developed.

Key words:

Shaft furnace, lead, mathematical model, ideal mixing cell, mass balance.

REFERENCES

1. Shadrin G.K., Ayaganova A.Zh. *Vestnik Semipalatinskogo Gosudarstvennogo Universiteta imeni Shakarima*, 2011. 3, pp. 27–30.
2. Ashimov A., Lisovskiy D.I. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*, 1963. 1, pp. 144–152.
3. Ashimov A., Lisovskiy D.I. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*, 1963. 3, pp. 151–156.
4. Strigin I.A., Troitskiy A.V. *Osnovy metallurgii. Sredstva i sistemy avtomaticheskogo kontrolya i upravleniya v tsvetnoy metallurgii* (Basic metallurgy. Means and systems of automatic control in non-ferrous industry). Moscow, Metallurgiya, 1973. 6, 679 p.
5. Krivandin V.A., Nevedomskaya I.N., Kobakhidze V.V. *Metallurgicheskaya teplotekhnika. Konstruktsiya i rabota pechey* (Metallurgic thermal engineering. Furnace structure and operation). Moscow: Metallurgiya, 1986. 2, 592 p.
6. Marchenko N.V., Vershinin E.P., Gil'debrandt E.M. *Metallurgiya tyazhelykh tsvetnykh metallov* (Metallurgy of heavy non-ferrous metals). Krasnoyarsk: IPK SFU, 2009. 394 p.
7. Zaytsev V.Ya., Margulis E.V. *Metallurgiya svintsa i tsinka* (Lead and zinc metallurgy). Moscow: Metallurgiya, 1985. 263 p.
8. Kafarov V.V., Glebov M.B. *Matematicheskoe modelirovanie osnovnykh protsessov khimicheskikh proizvodstv* (Mathematical modeling of basic processes in chemical industry). Moscow: Vysshaya shkola, 1991. 400 p.
9. Boyarinov A.I., Kafarov V.V. *Metody optimizatsii v khimii i khimicheskoy tekhnologii* (Optimization methods in chemistry and chemical technology). Moscow: Khimiya, 1969. 565 p.

УДК 547.281.1+547.551.1

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ АНИЛИНА В РЕАКЦИИ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

В.В. Бочкарев, Л.С. Сорока, Д.Н. Пескова

Томский политехнический университет

E-mail: walery_w_b@mail.ru

Изучена кинетика реакции взаимодействия анилина с формальдегидом в слабокислых растворах, и проведена количественная оценка реакционной способности нуклеофильных центров анилина. Показано, что нуклеофильная реакционная способность аминогруппы определяется основностью атома азота, а ароматического кольца – наибольшим зарядом на атоме углерода ароматического кольца и потенциалом ионизации. Установлено, что в нейтральных средах взаимодействие формальдегида с анилином осуществляется по атому азота с образованием N-метилольных производных анилина. С-метилольные производные могут образовываться как непосредственно в реакции анилина с формальдегидом, так и перегруппировкой из N-метилольных производных.

Ключевые слова:

Анилин, формальдегид, конденсация, ароматические соединения, амины, амиды, механизм, уравнения корреляции.

Анилин довольно легко реагирует с ароматическими альдегидами, образуя основания Шиффа. Сложнее протекают реакции с алифатическими альдегидами. Строение и состав продуктов конденсации анилина с формальдегидом зависят, прежде всего, от соотношения реагентов и pH среды [1].

Различные аспекты реакции анилина с формальдегидом изучены многими исследователями, но данные по механизму образования 4,4'-диаминодифенилметана (4,4'-ДАДФМ) противоречивы. Основываясь на литературных данных, можно представить возможные пути взаимодействия анилина с формальдегидом, схема 1.

Первичным продуктом взаимодействия анилина с формальдегидом в нейтральных и слабокислых растворах является аминоспирт (1), который, вследствие своей неустойчивости и в зависимости от условий реакции, превращается либо в метиленаанилин (2), либо в дианилинометан (3) [2, 3]. Аминоспирт и метиленаанилин в чистом виде не выделены. Установлено, что на скорость конденсации формальдегида с анилином

влияет концентрация воды в реакционной смеси, а также молярное соотношение анилина и формальдегида.

Реакционноспособный метиленаанилин (2) быстро полимеризуется с образованием тримера – ангидроформальдегиданилина (4) и линейного полимера (5) [2, 4]; при взаимодействии с водой и аминами превращается соответственно в дианилинометан (3), 4-анилинометиланилин (6) или 2-анилинометиланилин (7) [5]. В свою очередь дианилинометан в кислой среде претерпевает ряд перегруппировок с образованием смеси изомеров аминобензолов (6, 7). Перегруппировки последних приводят к образованию смеси изомеров ДАДФМ (8–10). Чем выше кислотность среды, тем быстрее протекает эта перегруппировка [4].

При взаимодействии анилина с формальдегидом в нейтральной среде при равном молярном соотношении образуется ангидроформальдегиданилин (4); при увеличении молярного соотношения анилина по сравнению с формальдегидом образуется дианилинометан (3) [6].

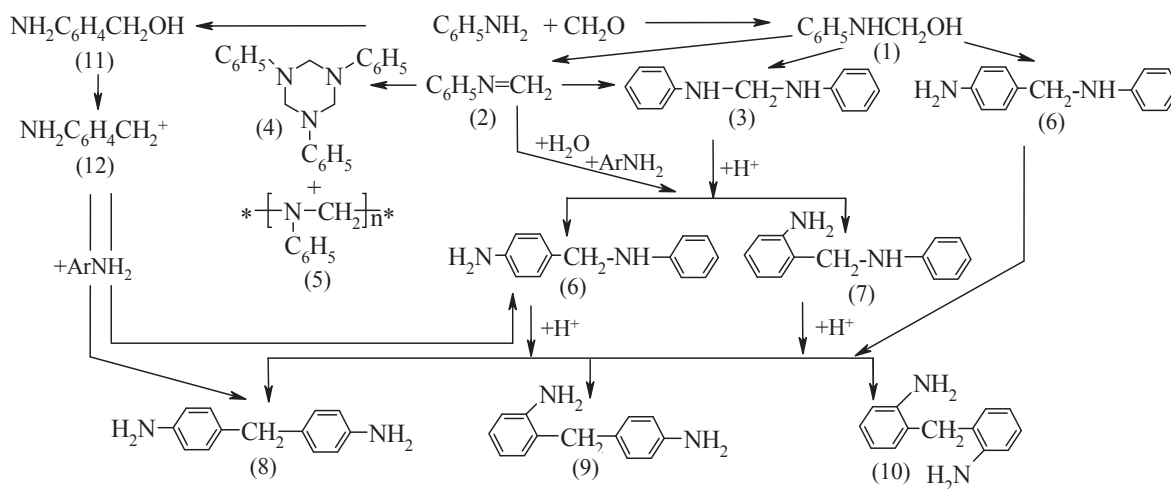


Схема 1

Взаимодействие анилина с формальдегидом в кислой среде протекает с образованием первичных аминов разной степени конденсации. Из диаминов образуются 2,2'-, 2,4'- и 4,4'-ДАДФМ; кроме того, получаются триамины, тетраамины и другие продукты.

В работе [7] в кислой среде предполагается образование *n*-аминобензилового спирта (11), который при нагревании переходит в смолу линейного строения [7]. Авторы предположили образование катиона (12), который при взаимодействии с анилином приводит к образованию двуядерных продуктов. Вследствие большей электрофильности атома азота не исключается возможность образования аминоспирта, несмотря на отсутствие предполагаемого в таком случае образования дианилинометана (3).

В работе [3] проведено сравнительное изучение реакций анилина с формальдегидом в кислых и нейтральных средах. Показано, что при избытке анилина по отношению к формальдегиду протекающие реакции зависят только от кислотности среды, при этом продукты, полученные в присутствии кислых катализаторов, более стабильны, чем продукты, полученные в отсутствие кислых катализаторов. При рассмотрении структуры полученных продуктов отмечено, что в кислой среде взаимодействие протекает по *n*-положению бензольного кольца анилина, в то время как в нейтральной среде молекула формальдегида взаимодействует с атомом азота молекулы анилина.

Исследование бензидиновой внутримолекулярной перегруппировки дианилинометана (3) показало, что даже при незначительной кислотности среды протекает перегруппировка исходного продукта в смесь изомеров аминобензиланилинов (6, 7). С увеличением же концентрации протонов увеличивается выход изомеров ДАДФМ (8–10). При этом в присутствии малых количеств кислоты наблюдается высокое содержание 2,4'- и 2,2'-изомеров (9, 10). В случае больших количеств кислоты достигается высокий выход 4,4'-ДАДФМ (8) [8].

Таким образом, на первой стадии протекает образование дианилинометанов, которые стабильны только в нейтральных или щелочных средах и представляют собой продукты содержащие N-CH₂-N группы. На последующих стадиях в кислой среде происходит перегруппировка дианилинометанов: вначале образуется продукт, содержащий группировку N-CH₂-C₆H₄ (первая стадия), а затем продукт с группами C₆H₄-CH₂-C₆H₄ (вторая стадия).

Ранее полумпирическим методом MNDO оценена относительная устойчивость и реакционная способность возможных промежуточных продуктов взаимодействия анилина и формальдегида в условиях кислотного катализа [9]. Согласно результатам расчетов, протонированный аминоспирт, *o*-, *m*- и *n*- σ -комплексы образуются через диполь-ионный комплекс. В дальнейших превращениях интермедиатов, которые определяют состав продуктов реакции, заметную роль будет

играть возможность отщепления протона от σ -комплексов с образованием хинонимина, а также высокая лабильность гидроксиметильной группы в протонированном аминоспирте.

Целью данной работы являлась оценка реакционной способности различных нуклеофильных центров анилина в реакции с формальдегидом.

Экспериментальная часть и результаты

Для выполнения поставленной цели была изучена реакция взаимодействия анилина с формальдегидом в нейтральных и слабокислых растворах при различных соотношениях реагентов.

Хлорная кислота использовалась марки «хч». Анилин очищали двойной перегонкой под вакуумом (~2 кПа) непосредственно перед использованием. Формальдегид использовали в виде 37 % водного раствора (формалин марки ФМ ГОСТ 1625-89).

Реакции проводили при соответствующей температуре в условиях избытка анилина. Постоянство pH среды поддерживали путем подкисления исходного раствора анилина хлорной кислотой. Контроль pH реакционных растворов осуществляли при помощи pH-метра И-160. За ходом реакции следили по количеству непрореагировавшего формальдегида. Концентрацию формальдегида определяли сульфитным методом.

На основании полученных данных построены кривые изменения концентрации формальдегида в реакционном растворе от времени. Рассчитаны скорости реакции в начальный момент времени, и определены значения констант скорости реакций. Полученные в ходе исследования данные сведены в табл. 1.

Таблица 1. Константы скорости реакции взаимодействия анилина с формальдегидом в водном растворе при 25 °C и pH=5,8

Молярное соотношение анилин/формальдегид	<i>k</i> , л/(моль·с)	lg <i>k</i>
2/1	1,079	0,0332
2,5/1	1,080	0,0334
3/1	1,075	0,0314
3,5/1	1,079	0,0330
4/1	1,081	0,0338
4,5/1	1,070	0,0294
5/1	1,080	0,0334

Изучение реакции при разном соотношении исходных реагентов показало, что константа скорости второго порядка данной реакции, в пределах ошибки определения, не зависит от избытка анилина. Скорость реакции взаимодействия анилина с формальдегидом подчиняется уравнению: $r = kC_aC_{\phi}$.

Обсуждение результатов

Для установления факторов, определяющих реакционную способность нуклеофильных центров анилина, были сопоставлены литературные кинетические данные реакций формальдегида с аминами и ароматическими углеводородами.

Реакции формальдегида с аминами и амидами, протекающие по атому азота

В работах [10, 11] были исследованы реакции формальдегида с рядом ароматических аминов и амидов, протекающие по следующему уравнению:



В табл. 2 представлены константы скорости для данных реакций.

Для оценки реакционной способности аминов в этой реакционной серии были проведены корреляции констант скорости с рядом параметров. В качестве индексов реакционной способности нуклеофильного центра выбраны следующие величины: заряд на атоме азота, заселенность p_z -орбитали, значение $(3E_{\text{взмо1}} + E_{\text{нсм01}})/4$, вычисленные квантово-химическим методом MNDO и экспериментальное значение pK_a (табл. 3).

Таблица 2. Константы скорости реакций ароматических аминов с формальдегидом в присутствии кислоты при 25 °C

Вещество	k , л ² /(моль ² ·с)	lgk
Бензамид	$13,5 \cdot 10^{-5}$	-3,87
Пропионамид	$1,8 \cdot 10^{-4}$	-3,74
4-амино-1-метилпиридиниум ион	$7,1 \cdot 10^{-3}$	-2,15
Метилкарбамид	$2,5 \cdot 10^{-2}$	-1,60
Карбамид	$7,0 \cdot 10^{-2}$	-1,16
3-фтор-4-нитроанилин	14,2	1,16
3,5-динитроанилин	50,1	1,70
4-нитроанилин	70,8	1,85
4-цианоанилин	323,6	2,51

Таблица 3. Значения величин, коррелируемых с константами скоростей

Вещество	Коррелируемая величина			
	Заряд на атоме азота	Заселенность p_z -орбитали	$(3E_{\text{взмо1}} + E_{\text{нсм01}})/4$	pK_a [12]
Бензамид	-0,3794	1,830	-7,39	-9,10
Пропионамид	-0,4164	1,828	-7,59	-8,90
4-амино-1-метилпиридиниум ион	-0,2705	1,686	-11,66	-6,03
Метилкарбамид	-0,4352	1,854	-7,20	-5,10
Карбамид	-0,4256	1,862	-7,39	-4,30
3-фтор-4-нитроанилин	-0,3489	1,804	-7,40	-0,30
3,5-динитроанилин	-0,3622	1,829	-7,78	0,47
4-нитроанилин	-0,3555	1,815	-7,11	1,18
4-цианоанилин	-0,3677	1,833	-6,54	2,00

Корреляции констант скорости проводили отдельно для двух реакционных серий: производных анилина и амидов.

Установлено, что константы скорости ароматических аминов хорошо коррелируют со значениями зарядов на атоме азота аминогруппы ($R=0,991$), в то время как для амидов кислот аналогичная корреляция неудовлетворительная ($R=0,763$).

Обнаружена достаточно хорошая зависимость lgk от заселенности p_z -орбитали атома азота для каждой серии рассматриваемых соединений. Следует отметить, что чувствительность реакции к изменению заселенности p_z -орбитали для амидов кислот примерно в три раза выше, чем для ароматических аминов.

Проведенная общая корреляция констант скоростей с заселенностью p_z -орбитали атома азота для всех рассматриваемых соединений оказалась неудовлетворительной ($R=0,012$).

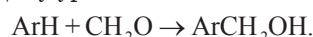
Установлено, что константы скорости ароматических аминов хорошо коррелируют со значениями $(3E_{\text{взмо1}} + E_{\text{нсм01}})/4$ ($R=0,985$), в то время как для амидов кислот аналогичная корреляция отсутствует ($R=0,611$).

Отметим, что наилучшая корреляция констант скоростей наблюдается от значений pK_a , причем как для ароматических аминов и ароматических амидов в отдельности, так и для обеих реакционных серий вместе ($R=1,000, 0,999$ и $0,999$ соответственно).

Наличие линейной корреляции констант скорости реакций ароматических аминов и амидов с формальдегидом со значением pK_a свидетельствует о том, что данная величина является обобщенным показателем, определяющим относительную реакционную способность атома азота аминогруппы органических соединений в реакциях с формальдегидом.

Реакции формальдегида с ароматическими углеводородами, протекающие по ароматическому кольцу

Для анализа были отобраны реакционные серии [12, 13], выполненные в сходных экспериментальных условиях. Взаимодействие ароматических углеводородов с формальдегидом протекает по следующему уравнению:



В табл. 4 представлены константы скоростей для данных реакций.

Таблица 4. Константы скорости реакций ароматических углеводородов с формальдегидом при 25 °C в уксусной кислоте

Вещество	$k \cdot 10^5$, л/(моль·с)	lgk
Толуол	0,019	-6,73
Хлорбензол	0,051	-6,29
м-Ксилол	0,143	-5,84
Дурол	0,030	-6,53
Тетралин	0,064	-6,19
Нафталин	0,070	-6,16
α -Метилнафталин	0,269	-5,57
β -Метилнафталин	0,082	-6,08
α -Пропилнафталин	0,314	-5,50
α -Гексилнафталин	0,390	-5,41
1,4-Дигексилнафталин	0,194	-5,71
Антрацен	0,200	-5,70

Корреляции проводили для двух реакционных серий: производных бензола и производных нафталина и антрацена, по параметрам, представленным в табл. 5.

Рассматривая корреляции логарифма констант скоростей со значениями зарядов на реакционных атомах углерода ароматического кольца соответствующих соединений, отметим, что в случае производных нафталина и антрацена наблюдается хорошая корреляция ($R=0,999$).

В случае производных бензола корреляция отсутствует ($R=0,331$). Корреляция констант скоростей с заселенностью p_z -орбитали атома углерода ароматического кольца соответствующих соединений приводит к неудовлетворительным результатам, как для первой, так и для второй реакционной серии ($R=0,793$ и $0,798$, соответственно).

Таблица 5. Значения величин, коррелируемых с константами скоростей

Вещество	Коррелируемая величина		
	Заряд на атоме углерода Аг кольца	Заселённость p_z -орбитали	$(3E_{\text{взмо}} + E_{\text{нсм}})/4$
Толуол	-0,0642 (C ¹)	1,004	-6,90
Хлорбензол	-0,0505 (C ³)	0,987	-7,25
м-Ксилол	-0,0358 (C ⁴)	0,987	-6,87
Дурол	-	-	-6,82
Тетралин	-0,0462 (C ³)	0,997	-6,86
Нафталин	-0,0414 (C ³)	0,996	-6,51
α -Метилнафталин	-0,0363 (C ³)	0,990	-6,49
β -Метилнафталин	-0,0206 (C ⁶)	1,001	-6,51
α -Пропилнафталин	-0,0383 (C ³)	0,990	-6,47
α -Гексилнафталин	-0,0382 (C ³)	0,990	-6,47
1,4-Дигексилнафталин	-0,0479 (C ⁸)	0,999	-6,36
Антрацен	-0,0204 (C ⁹)	0,998	-6,25

¹ в скобках указан номер реакционного атома соответствующего соединения.

Установлено, что корреляция констант скоростей со значением $(3E_{\text{взмо}} + E_{\text{нсм}})/4$ отсутствует ($R=0,320$ и $0,046$, соответственно), поэтому данный параметр не может быть использован для оценки реакционной способности ароматических соединений в реакциях с формальдегидом.

Поскольку ни одна из вышеприведенных корреляций не выделяет фактор, определяющий реакционную способность атома углерода ароматического кольца в реакциях с формальдегидом, далее была проведена корреляция констант скоростей одновременно от нескольких величин: наибольшего отрицательного заряда на атоме углерода ароматического кольца (q); суммы значений $(1-p_z)$, т. е. избыточной заселенности всех p_z -орбиталей ароматического кольца, входящих в единую π -систему; потенциала ионизации (ПИ).

В результате проведенной корреляции и статистического анализа обнаружена зависимость $\lg k = -8,9q + 0,53\text{ПИ}$, которая удовлетворительно

описывает реакционную способность ароматических соединений в реакциях с формальдегидом, как для первой, так и второй реакционной серии ($R=0,946$).

Таким образом, нуклеофильная реакционная способность аминогруппы в ароматических аминах определяется основностью атома азота, а ароматического кольца – наибольшим зарядом на соответствующих атомах углерода ароматического кольца, а также потенциалом ионизации.

Известно, что реакция электрофильного ароматического замещения протекает через образование π - и σ -комплексов. Скорость реакции может лимитироваться стадией образования либо π -комплекса, либо σ -комплекса. Если скорость реакции определяется стадией образования σ -комплекса, то главными факторами, определяющими реакционную способность реагента, являются заряд и заселённость p_z -орбитали атома углерода ароматического кольца.

Для реакций, контролируемых стадией образования π -комплекса, решающим является способность π -электронной системы ароматического кольца образовывать «длинную» связь с электрофильным реагентом, т. е. подвижность электронного облака. Мерой способности органического вещества отдавать электрон может служить потенциал ионизации.

Результаты корреляционного анализа кинетических данных реакций взаимодействия формальдегида с ароматическими углеводородами свидетельствуют, что скорость процесса определяется как факторами, способствующими образованию σ -комплексов (заряд на атоме углерода), так и факторами, способствующими образованию π -комплексов (ПИ).

Используя полученные корреляционные уравнения, были проанализированы экспериментальные кинетические результаты и литературные данные по кинетике реакции анилина с формальдегидом в нейтральной и слабокислой средах.

Проведенная корреляция констант скоростей с величиной pK_a показывает, что точки соответствующие данным, полученным в нейтральной среде ($T=25^\circ\text{C}$, $\lg k=5,033$, k – константа скорости третьего порядка) хорошо вписываются в полученную корреляционную зависимость. Это свидетельствует о том, что в нейтральной среде взаимодействие формальдегида с анилином осуществляется по атому азота аминогруппы.

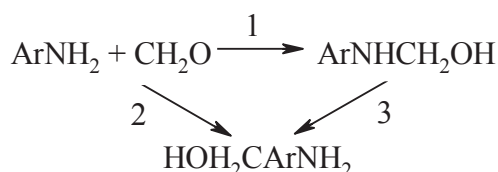
Корреляция констант скоростей с зарядом на атоме углерода ароматического кольца и потенциалом ионизации показала, что точки, соответствующие данным, полученным в нейтральных и кислой средах для реакции взаимодействия анилина с формальдегидом (табл. 6), не вписываются в корреляционную зависимость. Это свидетельствует о том, что как в нейтральных, так и в кислых средах взаимодействие анилина с формальдегидом протекает по механизму, отличному от механизма простого взаимодействия ароматических углеводородов с формальдегидом.

Таблица 6. Константы скорости реакции взаимодействия анилина с формальдегидом в водном растворе при 70 °C и pH=5,8

Литературный источник	pH	lgk'
Данные работы [7]	1	-0,402
Данные работы [4]	6	-0,422
Данные настоящей работы	6	0,890

*константа скорости второго порядка $r=kC_aC_{\text{Ф}}$.

Несколько завышенные значения констант скоростей взаимодействия анилина с формальдегидом против ожидаемых по корреляционной зависимости можно объяснить тем, что исследуемая реакция протекает по схеме 2.

**Схема 2**

При этом общая скорость образования С-метил-производных выше скорости их образования по стадии 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. – М.: Химия, 1981. – 368 с.
- Михалева М.А., Седова В.Ф. Получение диаминодифенилметанов в промышленности // Химическая промышленность. – 1993. – № 10. – С. 3–9.
- Kishore K., Sunthanalakshmi K.N. A thermochemical study on the reactions of aniline with formaldehyde in the presence of acid medium // Thermochim. acta. – 1983. – V. 68. – № 1. – P. 59–74.
- Wisner I., Wiesnerova L. Prispevek k studiu reakce formaldehydu s anilinem // Chem. Prum. – 1974. – V. 24. – № 6. – P. 304–307.
- Рингель Х., Попов Л.К., Исакова М.Б. Трехядерные полупродукты анилино-формальдегидной конденсации // Журнал органической химии. – 1982. – Т. 18. – № 5. – С. 1018–1021.
- Kishore K., Sunthanalakshmi K.N. A thermochemical approach to the analysis of aniline-formaldehyde reactions // Thermochim. acta. – 1983. – V. 64. – № 1–2. – P. 155–165.
- Copinathan Mazhucadyil R., Nayar M.R.G., Francis D. Joseph. Kinetics and mechanism of the aniline-formaldehyde reaction in acid medium // Makromol. Chem. – 1978. – V. 179. – № 7. – P. 1783–1790.
- Wiesner I., Wiesnerova L. Uber die quantitative dunnschichtchromatographie von polyaminen // J. Chromatogr. – 1975. – V. 114. – № 2. – P. 411–417.

Таким образом, проведенный корреляционный анализ литературных и полученных экспериментально данных по взаимодействию органических соединений с формальдегидом совместно с полупирическими расчетами показал, что первичным продуктом реакции взаимодействия анилина с формальдегидом является аминоспирт.

Выводы

- Проведена количественная оценка реакционной способности нуклеофильных центров анилина в реакции с формальдегидом. Показано, что нуклеофильная реакционная способность аминогруппы определяется основностью атома азота, а ароматического кольца – наибольшим зарядом на атоме углерода ароматического кольца и потенциалом ионизации.
- Установлено, что в нейтральных средах взаимодействие формальдегида с анилином осуществляется по атому азота с образованием N-метил-производных анилина. С-Метил-производные могут образовываться как непосредственно в реакции анилина с формальдегидом, так и перегруппировкой из N-метил-производных.

- Бочкарев В.В., Сорока Л.С. Промежуточные продукты взаимодействия анилина с формальдегидом в условиях кислотного катализа // Журнал органической химии. – 2000. – Т. 36. – Вып. 5. – С. 707–711.
- Abrams W.R., Kallen R.G. Equilibria and kinetics of N-hydroxymethylamin formation from aromatics exocyclic amines and formaldehyde. Effects of nucleophilicity and catalyst strength upon mechanisms of catalysis of carbinolamine formation // J. Amer. Chem. Soc. – 1976. – Т. 98. – № 24. – P. 7777–7789.
- Abrams W.R., Roland K.G. Estimates of Microscopic Ionization Constants for Heteroaromatic Exocyclic Amines Including Purine and Pyrimidine Nucleotides and Amides Based upon a Reactivity-Basicity Correlation for N-Hydroxymethylation Reaction with Formaldehyde // J. Amer. Chem. Soc. – 1976. – Т. 98. – № 24. – P. 7789–7791.
- Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций / под ред. Пальм В.А. Т. 4. – М.: Химия, 1977. – 580 с.
- Ерденева Ш.Е., Боярстанова Ж.Ж., Гуцалюк В.Г. и др. Изучение кинетики взаимодействия ароматических углеводородов с формальдегидом // Изв. АН Каз. ССР. Сер. Хим. – 1972. – С. 39–46.

Поступила 17.06.2013 г.

REACTIVITY OF ANILINE NUCLEOPHILIC CENTERS IN REACTION WITH FORMALDEHYDE

V.V. Bochkarev, L.S. Soroka, D.N. Peskova

Tomsk Polytechnic University

The kinetics of aniline formaldehyde interaction in dilute acidic solution has been studied; quantitative estimation of reactivity of aniline nucleophilic centers has been carried out. It was shown that nucleophilic reactivity of amine group is defined by nitrogen atom base strength and aromatic ring nucleophilic reactivity is determined by the highest charge on nitrogen atom of aromatic ring and by ionization potential. It was ascertained that in neutral media formaldehyde and aniline interact in nitrogen atom with the formation of N-methylol aniline derivatives. C-methylol derivatives may be formed both in aniline formaldehyde reaction and by rearrangement from N-methylol derivatives.

Key words:

Aniline, formaldehyde, condensation, aromatics, amines, amides, mechanism, correlation equations.

REFERENCES

1. Gorbunov B.N., Gurvich Ya.A., Maslova I.P. *Himiya i tekhnologiya stabilizatorov polimernykh materialov* (Chemistry and technology of polymer material stabilizer). Moscow, Khimiya, 1981. 368 p.
2. Mihaleva M.A., Sedova V.F. *Khimicheskaya promyshlennost*, 1993. 10, pp. 3–9.
3. Kishore K., Sunthanalakshmi K.N. A thermochemical study on the reactions of aniline with formaldehyde in the presence of acid medium. *Thermochim. Acta.*, 1983. 68, 1, pp. 59–74.
4. Wisner I., Wiesnerova L. Prispěvek k studiu reakce formaldehydu s anilinem. *Chem. Prum*, 1974. 24, 6, pp. 304–307.
5. Ringel Kh., Popov L.K., Ishakova M.B. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 1982. 18, 5, pp. 1018–1021.
6. Kishore K., Sunthanalakshmi K.N. A thermochemical approach to the analysis of aniline-formaldehyde reactions. *Thermochim. acta.*, 1983. 64, 1–2, pp. 155–165.
7. Copinathan Mazhucadyil R., Nayar M.R.G., Francis D. Joseph. Kinetics and mechanism of the aniline-formaldehyde reaction in acid medium. *Makromol. Chem.*, 1978. 179, 7, pp. 1783–1790.
8. Wiesner I., Wiesnerova L. *J. Chromatogr.*, 1975. 114, 2, pp. 411–417.
9. Bochkarev V.V., Soroka L.S. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 2000. 36, 5, pp. 707–711.
10. Abrams W.R., Kallen R.G. Equilibria and kinetics of N-hydroxymethylamin formation from aromatics exocyclic amines and formaldehyde. Effects of nucleophilicity and catalyst strength upon mechanisms of catalysis of carbinolamine formation. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976. 98, 24, pp. 7777–7789.
11. Abrams W.R., Roland K.G. Estimates of Microscopic Ionization Constants for Heteroaromatic Exocyclic Amines Including Purine and Pyrimidine Nucleotides and Amides Based upon a Reactivity-Basicity Correlation for N-Hydroxymethylation Reaction with Formaldehyde. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976. 98, 24, pp. 7789–7791.
12. Pal'm V.A. *Tablitsy konstant skorosti i ravnovesiya geteroliticheskikh organicheskikh reaktsiy* (Tables of constants of rates and balance of heterolytic organic reactions). Moscow, Khimiya, 1977. 4, 580 p.
13. Erdenova Sh.E., Boyarstanova Zh.Zh., Gutsalyuk V.G. *Izvestiya AN Kaz. SSR. Ser. Him.*, 1972. pp. 39–46.

УДК 66-958

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА ОДНОСТАДИЙНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ АРСЕНОПИРИТНОЙ РУДЫ

С.В. Парунин, В.В. Коробочкин*

Центр комплексного проектирования, исследования минерального сырья и разработки технологий ТОО «DeCh», г. Усть-Каменогорск, Казахстан

*Томский политехнический университет

E-mail: parunin77@mail.ru

Проведено последовательное планирование, и реализованы серии экспериментов по определению технологических режимов процесса одностадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды. Установлены наилучшие технологические режимы процесса одностадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды Родниковского месторождения, позволяющие достичь степени извлечения золота, равной 89...92 %.

Ключевые слова:

Технологические режимы, процесс, электрохимическое хлорирование, золото, арсенопиритная руда, хлорид натрия, медный купорос.

Введение

Проблеме переработки упорных золотосодержащих арсенопиритных руд посвящены многочисленные научные и практические работы исследователей как в России, так и странах ближнего и дальнего зарубежья. Существенное внимание в них уделено методу гидрохлоринации золота в пульпе, в котором процесс электрохимического хлорирования золотосодержащих арсенопиритных руд и концентратов является одним из перспективных направлений [1–3].

Результаты исследований показали, что при проведении процесса в статических условиях электролиза скорость диффузии ионов хлора к неподвижной загрузке арсенопиритной руды мала и в раствор переходит лишь небольшая часть свободного и высвобождаемого в результате разрушения арсенопиритной решётки золота. Это обстоятельство определяет необходимость разработки более совершенных конструкций аппаратов для процесса электрохимического хлорирования [4].

Целью исследования является определение технологических режимов процесса одностадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды в аппарате с перемешивающим устройством.

Методика эксперимента

Для достижения поставленной цели была разработана лабораторная установка для одностадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды [5], схема которой представлена на рис. 1.

Электрохимический аппарат – 1 с рабочей емкостью 1,0 дм³ запитывали от дискретного преобразователя тока – 2 низкого напряжения НУКС-52 с диапазоном силы тока от 0 до 12 А. Контроль значений силы тока осуществляли подключением последовательно в электрическую цепь к катоду лабораторного амперметра – 6 и напряжения с подключением параллельно в электрическую цепь между анодом и катодом лабораторного вольтметра – 7.

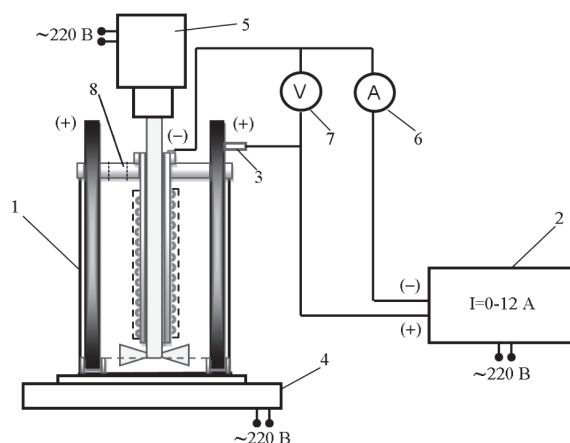


Рис. 1. Схема лабораторной установки для процесса одностадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды: 1 – электрохимический аппарат; 2 – источник питания прямого тока; 3 – токоподводящая медная анодная шина; 4 – электронагревательный элемент с регулятором температуры; 5 – лабораторный электропривод с регулятором скорости механического перемешивающего устройства; 6 – амперметр; 7 – вольтметр; 8 – загрузочный люк

Измерение водородного показателя электролита осуществляли с помощью лабораторного pH-метра МАРК-901. Перед проведением экспериментов прибор калибровался с использованием калибровочных растворов (pH от 1,6 до 7). Навески арсенопирита, хлорида натрия и пятиводного сульфата меди взвешивали на лабораторных весах с точностью 0,01 г. Регулирование температуры пульпы производили электронагревательным прибором Heidolph MR 3001 4 (диапазон от 5 до 100 °C). Контроль температуры осуществляли с помощью погруженного в пульпу ртутного стеклянного термометра со шкалой измерения от 40 до 90 °C через загрузочный люк. Для перемешивания электролита и пульпы использовали лабораторный электропривод с регулировкой скорости Yellow-line 5.

В работе использовали измельченную до содержания 79 % класса – 0,074 мм упорную золотосодержащую руду.

держащую арсенопиритную руду Родниковского месторождения (Республика Казахстан). Элементный состав упорной золотосодержащей арсенопиритной руды представлен в табл. 1.

При определении технологических режимов процесса одностадийного электрохимического хлорирования золота арсенопиритной руды реализована стратегия последовательного планирования эксперимента с основной задачей динамического характера, а именно сужение области пространства независимых переменных и их отсеивание, что дает возможность локализовать необходимую для эксперимента область и представить наглядную общую картину, характеризующую исследуемый процесс [6].

Таблица 1. Элементный состав упорной золотосодержащей арсенопиритной руды

Элементы	Содержание элементов, мас. %
Au	1,9 г/т
Ag	2,0 г/т
As	0,29
S _{общ.}	0,1
C _{общ.}	1,19
Fe _{общ.}	2,68
Cu	<0,005
SiO ₂	79,64

Алгоритм определения технологических режимов процесса одностадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды предусматривает следующие этапы:

- определение зависимости pH пульпы от времени;
- установление зависимостей степени извлечения золота (A_{Au}) от соотношения твердая фаза:жидкость (Т:Ж); скорости перемешивания; времени; температуры; объемной плотности тока; добавки медного купороса; концентрации хлорида натрия.

Общее количество запланированных серий экспериментов по определению технологических режимов процесса одностадийного электрохимического хлорирования золота арсенопиритной руды представлено в табл. 2.

Определение технологических режимов процесса электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды проводили в соответствии со схемой, приведенной на рис. 2.

Приготовление электролита осуществляли, растворяя одновременно хлорид натрия марки «хч» и добавку медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) марки «хч» в количестве, соответствующем принятому соотношению Т:Ж, в дистиллированной воде непосредственно в электрохимическом аппарате. При перемешивании в электрохимический аппарат через загрузочный люк – 8 загружали навеску упорной золотосодержащей арсенопиритной руды. Полученную пульпу доводили дистиллированной водой до объема 1,0 дм³. Водородный показатель пульпы непосредственно перед началом экспери-

мента доводили до значения pH, равного 1,8, подкислением ее соляной кислотой с концентрацией 35 мас. %. При определении зависимости pH пульпы от времени процесса одностадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды для подкисления пульпы добавляли 3,5 мдм³ концентрированной соляной кислоты.

Таблица 2. Условия проведения экспериментов по определению технологических режимов процесса одностадийного электрохимического хлорирования Серия золотосодержащей арсенопиритной руды

Режимы (Серия)	Соотношение Т:Ж	Скорость перемешивания, об/мин	Время, мин	Температура, °С	Объемная плотность тока, А/м ²	Добавка медного купороса в пересчете на CuSO ₄ , г	Концентрация NaCl, г/дм ³
pH	1:6	700	180	60	6000	2,0	200
№ 1	1:10...1:3	700	120	60	6000	2,0	200
№ 2	1:6	600...750	120	60	6000	2,0	200
№ 3	1:6	700	60...150	60	6000	2,0	200
№ 4	1:6	700	120	40...70	6000	2,0	200
№ 5	1:6	700	120	60	2000...8000	2,0	200
№ 6	1:6	700	120	60	6000	1,0...5,0	200
№ 7	1:6	700	120	60	6000	2,0	100...250

Пульпу по завершению процесса одностадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды отфильтровывали с помощью вакуумного обезжизнителя проб. Кек, полученный после фильтрации, обезжизнивали в лабораторном сушильном шкафу при температуре 80 °С в течении 4-х часов, взвешивали и перетирали через сито с решеткой 1,0 мм, далее отбирали представительные пробы и измельчали их в фарфоровой ступке до содержания 100 % класса – 0,074 мм. С помощью методов количественного химического и спектрального анализов в них и в представительных пробах золотосодержащего раствора определяли содержание следующих элементов: As; Fe_{общ.} Содержание золота в представительных пробах кеков определяли пробирным анализом. В представительных пробах золотосодержащих растворов содержание золота определяли с помощью метода количественного спектрального анализа.

Расчет степени извлечения золота из арсенопиритной руды проводили по формуле:

$$A_{Au} = \left(1 - \frac{M_K \cdot C_K}{M_H \cdot C_H} \right) \cdot 100 \%,$$

где M_K – масса кека, г; C_K – содержание золота в кеке, мас. %; M_H – масса навески арсенопиритной руды, г; C_H – содержание золота в арсенопиритной руде, мас. %.

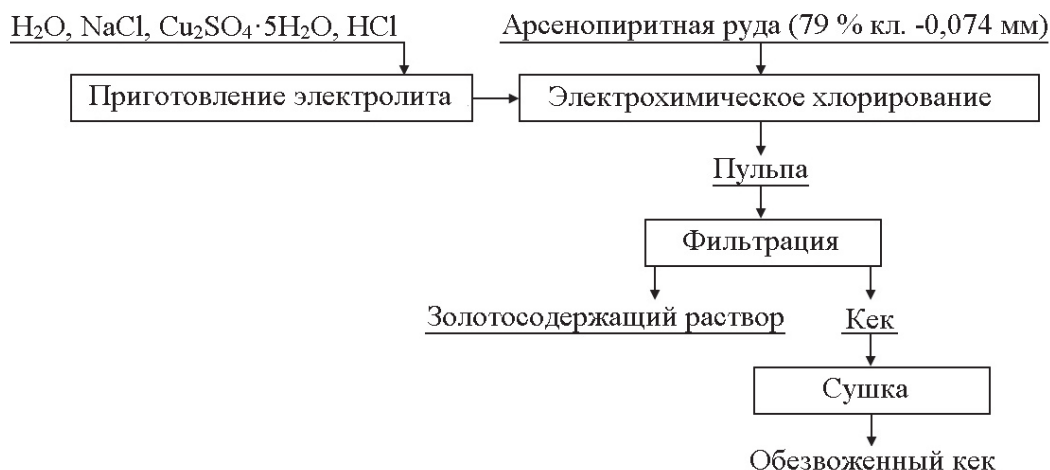


Рис. 2. Последовательность проведения экспериментов

Результаты и их обсуждение

В табл. 3 приведены результаты серии экспериментов определения зависимости pH пульпы от времени процесса одностадийного электрохимического хлорирования золота арсенопиритной руды Родниковского месторождения.

Таблица 3. Зависимость pH пульпы от времени одностадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды

Время, мин	pH пульпы
0	1,8
10	1,9
20	2,0
30	2,3
40	2,7
50	3,2
60	3,7
70	4,1
80	4,3
90	4,5
100	4,7
110	4,9
120	5,2
130	5,4
140	5,6
150	5,8
160	6
170	6,1
180	6,2

В табл. 4 приведены результаты серии экспериментов по определению технологических режимов процесса электрохимического хлорирования, а именно: зависимости степени извлечения золота от соотношения Т:Ж; скорости перемешивания; времени; температуры; объемной плотности тока; добавки медного купороса; концентрации хлорида натрия в растворе.

Таблица 4. Зависимость степени извлечения золота и содержания золота, мышьяка и железа в продуктах электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды от режимных параметров

Серии экспериментов	Режимы	Степень извлечения $A_{\text{изв}}, \%$	Содержание продуктов электрохимического хлорирования					
			Кек			Золотосодержащий раствор		
			Au, г/т	As, %	Fe, %	Au, мг/дм ³	As, мг/дм ³	Fe, г/дм ³
№ 1 (соотношение Т:Ж)	1:10	93,2	0,13	0,29	2,82	0,16	<0,001	<0,001
	1:6	91,5	0,16	0,3	3,28	0,25	<0,001	<0,001
	1:4	89,1	0,21	0,32	2,73	0,38	<0,001	<0,001
	1:3	86,7	0,25	0,32	2,59	0,47	0,002	0,009
№ 2 (скорость перемешивания, об/мин)	600	87,8	0,23	0,27	2,95	0,24	<0,001	<0,001
	650	89,7	0,20	0,28	3,05	0,24	<0,001	<0,001
	700	91,5	0,16	0,3	3,28	0,25	<0,001	<0,001
	750	92,2	0,15	0,32	2,86	0,26	<0,001	<0,001
№ 3 (время, мин)	60	72,2	0,53	0,32	2,72	0,20	0,002	0,01
	90	82,4	0,33	0,29	2,77	0,23	<0,001	<0,001
	120	91,5	0,16	0,3	3,28	0,25	<0,001	<0,001
	150	92,1	0,15	0,33	2,55	0,26	<0,001	<0,001
№ 4 (температура, °C)	40	78,6	0,41	0,32	2,59	0,21	<0,001	<0,001
	50	87,7	0,23	0,27	2,95	0,25	<0,001	<0,001
	60	91,5	0,16	0,3	3,28	0,25	<0,001	<0,001
	70	92,5	0,14	0,32	2,72	0,26	<0,001	<0,001
№ 5 (объемная плотность тока, А/м ²)	2000	68,4	0,60	0,32	2,73	0,18	<0,001	<0,001
	4000	89,5	0,20	0,32	2,59	0,25	<0,001	<0,001
	6000	91,5	0,16	0,3	3,28	0,25	<0,001	<0,001
	8000	90,8	0,17	0,29	2,82	0,25	<0,001	<0,001
№ 6 (добавка CuSO ₄ , г)	1	90,4	0,18	0,32	2,59	0,25	<0,001	<0,001
	2	91,5	0,16	0,3	3,28	0,25	<0,001	<0,001
	3	92,6	0,14	0,32	2,72	0,26	<0,001	<0,001
	5	93,1	0,13	0,29	2,77	0,26	<0,001	<0,001
№ 7 (концентрация NaCl, г/дм ³)	100	86,6	0,25	0,29	2,63	0,24	<0,001	<0,001
	150	90,5	0,18	0,32	2,72	0,25	<0,001	<0,001
	200	91,5	0,16	0,3	3,28	0,25	<0,001	<0,001
	250	92,4	0,14	0,32	2,59	0,26	<0,001	<0,001

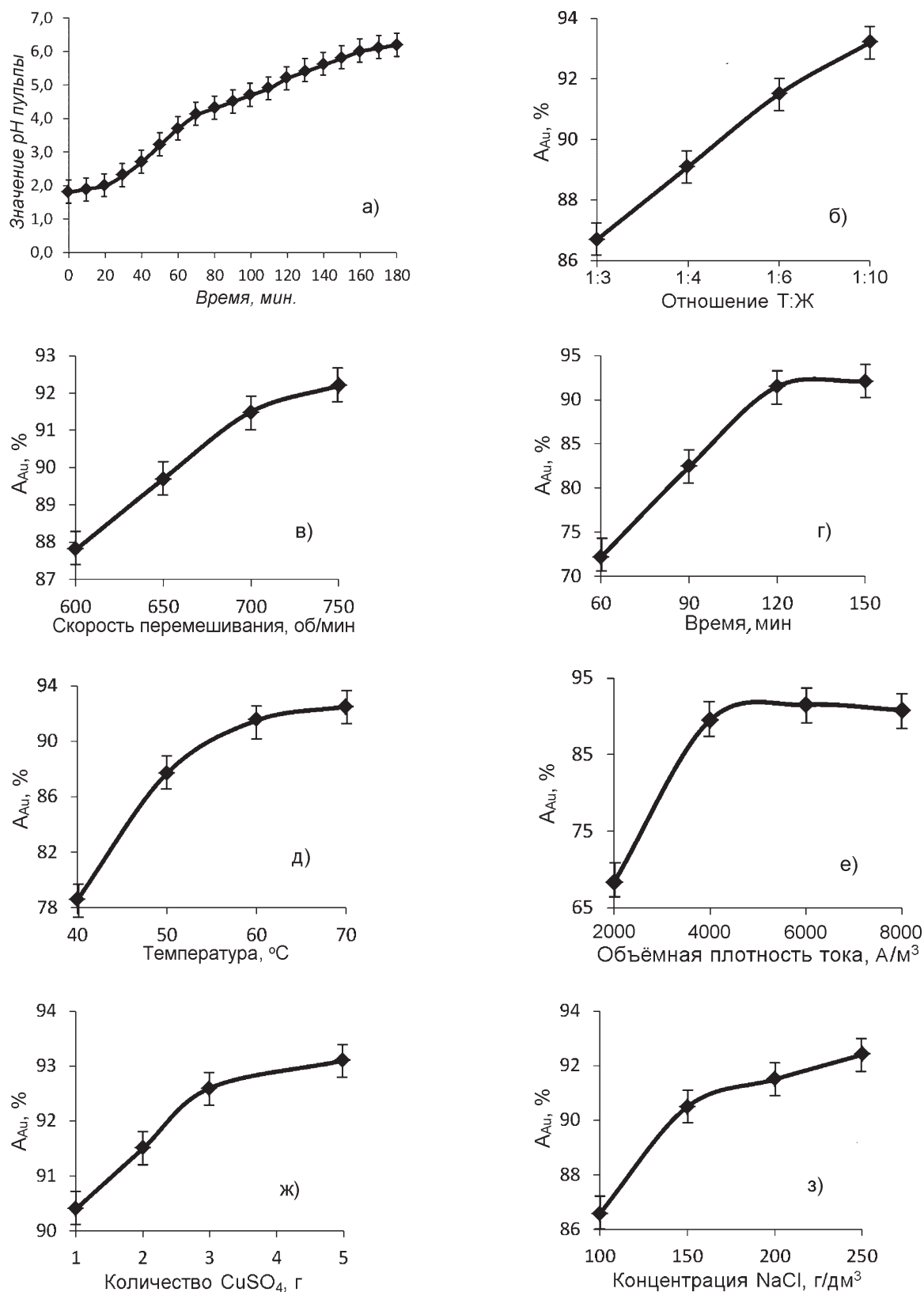


Рис. 3. Результаты статистической обработки полученных данных зависимости изменения: а) pH пульпы от времени; A_{Au} от: б) соотношения Т: Ж; в) скорости перемешивания; г) времени; д) температуры; е) объемной плотности тока; ж) количества добавки $CuSO_4$; з) концентрации NaCl в растворе

Из представленных зависимостей (рис. 3, а–з) видно, что добавка соляной кислоты с концентрацией 35 мас. % в количестве 3,5 мдм³ на 1 дм³ пульпы при ее подготовке обеспечивает заданный технологический режим изменения pH пульпы от 1,8 до 5,2 за 120 минут процесса одностадийного электрохимического хлорирования золота арсенопиритной руды Родниковского месторождения.

Увеличению степени извлечения золота способствует рост таких технологических параметров, как отношение Т: Ж, скорость перемешивания и температура во всем исследуемом интервале, менее интенсивный рост A_{Au} наблюдается при увеличении концентрации NaCl в растворе с 150 до 200 г/дм³ и количества вводимой добавки медного купороса от 3 до 5 г. Вместе с тем количество добавки $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ более 2 г нежелательно, поскольку приводит к накоплению на катоде порошкообразной меди, что обусловлено преимущественным сдвигом равновесия процессов осаждение–растворение в направлении образования осадка на катоде.

Увеличение объемной плотности тока с $2 \cdot 10^3$ до $4 \cdot 10^3$ А/м² приводит к существенному росту A_{Au} (на 20 %), в то же время в интервале объемной плотности тока от $4 \cdot 10^3$ до $8 \cdot 10^3$ А/м² степень извлечения золота изменяется незначительно. Это может косвенно свидетельствовать о том, что на скорость процесса извлечения оказывает влияние диффузионное торможение, которое уменьшается с увеличением времени процесса и особенно нивелируется интенсивностью перемешивания.

Установленные зависимости позволяют рекомендовать технологический режим процесса одно-

стадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды.

Выводы

1. Подкисление электролита соляной кислотой с концентрацией 35 мас. % в количестве 4 мдм³ на 1 дм³ пульпы обеспечивает наилучший технологический режим процесса одностадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды Родниковского месторождения при значениях pH пульпы от 2,0 до 4,5 за период времени 120 минут.
2. Установлено, что активный концентрационный диапазон ионов меди в электролите для технологических режимов процесса электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды в аппарате без использования диафрагмы составляет от 0,5 до 0,8 г/дм³.
3. Для достижения степени извлечения золота от 89 до 92 % из арсенопиритной руды Родниковского месторождения необходимо поддерживать следующий технологический режим процесса одностадийного электрохимического хлорирования золотосодержащей арсенопиритной руды:
 - соотношение Т: Ж – от 1:4 до 1:6;
 - скорость перемешивания пульпы – от 700 до 750 об/мин;
 - время электролиза – от 110 до 130 мин;
 - температура пульпы – от 55 до 65 °С;
 - объемная плотность тока – от 4000 до 6000 А/м²;
 - количество добавки $CuSO_4$ – от 1 до 2 г;
 - концентрация NaCl в растворе – от 150 до 200 г/дм³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. – Иркутск: Иргиредмет, 1999. – Т. 1, 2. – 786 с.
2. Меретуков М.А. Золото: химия, минералогия, металлургия. – М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2008. – 528 с.
3. Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра. – М.: МИСИС, 2001. – 336 с.
4. Меретуков М.А. Хлоридная гидрометаллургия золота // Цветные металлы. – 2005. – № 12. – С. 54–61.
5. А.С.66817 Республика Казахстан, МПК8 C25C 7/00. Электролизер / С.В. Парунин. № 23512, заявка 2009/1460.1; Приоритет 11.12.2009.
6. Налимов В.В., Голикова Т.И. Логические основания планирования эксперимента. – М.: Металлургия, 1981. – 152 с.

Поступила 21.06.13 г.

UDC 66–958

DETERMINATION OF PROCESS CONDITIONS OF SINGLE-STAGE ELECTROCHEMICAL CHLORINATION OF GOLD-BEARING ARSENOPYRITE ORE

S.V. Parunin, V.V. Korobochkin*

Center of complex design, investigation of minerals and development of DeCh techniques, Ust Kamenogorsk, Kazakhstan

* Tomsk Polytechnic University

The authors have carried out the consistent planning and have implemented sets of the experiments to determine process conditions of single-stage electrochemical chlorination of gold-bearing arsenopyrite ore. The best process conditions of the single-stage electrochemical chlorination of gold-bearing arsenopyrite ore on Rodnikovskoe field were defined. The conditions allow achieving gold recovery rate equal 89...92 %.

Key words:

Technological regimes, process, electrochemical chlorination, gold, arsenopyrite ore, sodium chloride, copper sulfate.

REFERENCES

1. Lodeyshchikov V.V. *Tekhnologiya izvlecheniya zolota i serebra iz upornykh rud* (Gold and silver recovery technique from refractory ores). Irkutsk, IrGiredmet, 1999. 1, 2, 786 p.
2. Meretukov M.A. *Zoloto: khimiya, mineralogiya, metallurgiya* (Gold: chemistry, mineralogy, metallurgy). Moscow, Ruda i metall, 2008. 528 p.
3. Strizhko L.S. *Metallurgiya zolota i serebra* (Gold and silver metallurgy). Moscow, MISIS, 2001. 336 p.
4. Meretukov M.A. *Tsvetnye metally*, 2005. 12, pp. 54–61.
5. Parunin S.V. A.S. 66817 *Respublika Kazakhstan, MPK8 S25S 7/00. Electrolizer. № 23512, zayavka 2009/1460.1; prioritet 11.12.2009.*
6. Nalimov V.V., Golikova T.I. *Logicheskie osnovaniya planirovaniya eksperimenta* (Logical basis of experiment design). Moscow, Metallurgiya, 1981. 152 p.

УДК 546.161.541.127/.127.4

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В.А. Карелин, А.Н. Страшко, А.В. Дубровин*

Томский политехнический университет

*НТЦ «Новые технологии», г. Томск

E-mail: vakarelin@tpu.ru

Проведен краткий обзор промышленных технологий получения титановых порошков. Показаны недостатки существующих промышленных хлоридных технологий производства титана. Обоснована необходимость разработки принципиально новой фторидной технологии получения титановых порошков из низкотемпературных фторидных расплавов. Приведена методика приготовления фторидных расплавов с использованием процесса гидрофторирования фторидов лития и натрия безводным фтороводородом, выделяющимся при разложении гидрофторида калия. Описаны процессы, протекающие при электролитическом получении титановых порошков из фторидных расплавов с использованием в качестве расходного реагента тетрафторида титана. Поскольку потенциал выделения титана значительно меньше аналогичных значений потенциалов фторидных солей фторидной эвтектики процесс выделения титана протекает с высоким выходом. Описаны схема лабораторной установки для проведения процесса электролиза и последовательность операций получения катодного осадка. Исследована зависимость влияния катодной плотности тока на выход титана по току и выбраны оптимальные условия проведения электролиза. Представлены основные элементы электролитической установки, внешний вид катода с образовавшимся осадком и отделенный от катода осадок. Приведены экспериментальные результаты по электролитическому получению титана, и показано, что выход по току составляет не менее 93 %. Представлен химический анализ порошка титана, полученного по предлагаемой технологии, и показано, что содержание примесей в нем не превышает 0,1 мас. %. Порошки, полученные по фторидной технологии, содержат гораздо меньшее количество примесей, чем титановая губка, полученная по промышленной хлоридной технологии.

Ключевые слова:

Фторидный расплав, процесс электролиза, фтор, диоксид и тетрафторид титана, фториды примесей, электролизер, процессы на катоде и аноде.

Введение

Титан, обладающий рядом ценных свойств: высокой прочностью (отнесенной к плотности металла), отличной химической стойкостью по отношению ко многим агрессивным средам и повышенной жаропрочностью, в настоящее время занял лидирующие позиции по использованию в различных областях современной науки и техники.

За последние 60 лет предложено множество новых технологий, направленных на уменьшение стоимости титана, произведенного согласно Kroll-процесса [1]. Тем не менее, эти технологии не увенчались успехом, и исследования по ним были прекращены в период экономического кризиса. В настоящее время рост спроса на титан и высокая стоимость его получения привели к необходимости заменить устаревший Kroll-процесс более эффективными технологиями.

В последнее десятилетие для получения титановых порошков предложен целый ряд технологий:

- PRP процесс (Великобритания), основанный на Са-термическом восстановлении предварительно сбрикетированного TiO_2 [2];
- FFC-процесс (Кембриджский процесс), разработанный в 2000 г., в котором проводят электролиз в расплаве хлорида кальция с использованием катода из предварительно сбрикетированного TiO_2 и и графитового анода [3]. Ожидается, что промышленное производство титана с использованием этого метода будет в три раза дешевле, чем по Kroll-процессу;
- MER-процесс (Materials Electrochemical Research Corporation) [4], поддержан Агентством оборон-

ных исследовательских проектов (DARPA, Великобритания). Для его проведения исходное TiO_2 -содержащее сырье смешивают с графитосодержащим материалом и связующим или углеродом, который также выступает в качестве связующего для спекания порошков. Управляя процессом карботермического восстановления, получают: соединения Андерссона-Магнелли ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$), аносовит (Ti_3O_5), полуторный оксид титана (Ti_2O_3), монооксид (TiO) и карбид титана (TiC), а также смеси, содержащие незначительное количество свободного углерода. Кроме того, возможно синтезировать чистый оксикарбид титана (Ti_2OC). Процесс проводят в среде инертного газа или в вакууме в температурном диапазоне 1200–2100 °C [5]. Синтезированный полуфабрикат используют для изготовления композитного анода при получении металлического титана. Существует несколько способов получения, которые можно использовать для производства металлического титана из карботермически восстановленного сырья. Если восстанавливаемый оксид не содержит в качестве примеси остаточного углерода, то его можно использовать в качестве материала катода. Выход по току, определяемый по закону Фарадея, довольно низок, если восстанавливаемый оксид используется в качестве катода и при этом кислород выделяется на катоде. Если щелочные или щелочноземельные металлы осаждаются на катоде, который также содержит восстанавливаемый оксид, то выход по току остается низким. Диффузия металла-восстановителя в используемом в качестве катода оксиде титана

в процессе восстановления также происходит с ограниченной скоростью. При использовании композитного анода можно проводить электролиз титана из расплавов, содержащих ионы титана (Ti^{2+}) в расплаве или электролиз катионов титана (Ti^{4+}), выделяющихся при растворении композитного анода;

- OS-процесс [6, 7], разработанный в университете Киото (Япония), является результатом объединения электролиза и кальциотермического восстановления смеси оксидов, состоящей из TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , и ZrO_2 , для получения сплава Ti-29Nb-23Ta-4,6Zr (сплав «TNTZ»). Побочный продукт CaO растворяется в расплаве CaCl_2 вблизи катода. В процессе электролиза он разлагается до металлического кальция и O^{2-} . Этот анион удаляется из расплава, в виде газов CO и CO_2 , образующихся на аноде. Выделившийся на катоде Ca также растворяется в расплаве CaCl_2 и восстанавливает находящиеся в расплаве оксиды [8].

Эти процессы основаны исключительно на использовании в качестве исходного сырья TiO_2 . В описанных способах не приводятся сведения о чистоте диоксида титана и методах его получения.

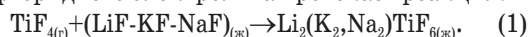
Все описанные способы обладают рядом недостатков, главные из которых:

- необходимость выщелачивания порошка титана из исходного брикета;
- трудности при переводе кальция в пары и контроле содержания паров кальция;
- резкое уменьшение выхода по току в конце процесса;
- загрязнение электролита углеродом за счет растворения связующего при разложении катода;
- необходимость замены анодов из-за их разложения при электролизе с выделением газовой смеси CO/CO_2 .

В настоящей работе предложен принципиально новый процесс получения титанового порошка электролизом тетрафторида титана из фторидных расплавов. Цель работы – нахождение оптимальных условий предложенного процесса электролиза.

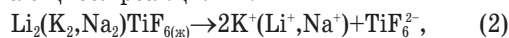
Для этого выполнены исследования по получению высокочистого металлического порошка титана электролитическим разложением тетрафторида титана или гексафтортитаната калия (K_2TiF_6) в расплаве низкоплавкой эвтектики фторидных солей щелочных металлов [9]. Для этих целей исследованы тройные эвтектические смеси фторидных солей LiF-KF-NaF и рекомендована для практического использования эвтектика состава $0,5\text{M LiF}-0,39\text{M KF}-0,11\text{M NaF}$, имеющая температуру плавления 472°C и наибольшую электропроводность по сравнению с эвтектиками на основе хлоридных солей [10].

При поглощении тетрафторида титана расплавом фторидного электролита протекает реакция:



Степень насыщения фторидного расплава тетрафторидом титана составляет $3...3,5\%$.

После проведения насыщения во фторидном электролите протекают процессы диссоциации, описываемые реакциями:



При проведении экспериментальных исследований по осуществлению процесса электролиза на катоде происходит образование металлического порошка титана, а на аноде – элементарного фтора по реакциям:

- на катоде $\text{Ti}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^0$,
- на аноде $4\text{F}^- - 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}_2^0$,
- в электролите: $\text{F}^- + \text{K}^+(\text{Li}^+, \text{Na}^+) = \text{K}(\text{Li}, \text{Na})\text{F}_{(ж)}$.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на опытной электролитической установке, схема которой приведена на рис. 1.

Тетрафторид титана, находящийся в емкости – 4, нагревают в электропечи – 6 до 300°C . При этом TiF_4 переходит из твердого состояния в газообразное, т. е. происходит его сублимация. Расход TiF_4 при насыщении эвтектики фторидных солей регулируют с помощью вентиля тонкой регулировки, установленного на корпусе баллона. Измеряя массу баллона с помощью весов ПВ-10 с погрешностью взвешивания ± 5 г, регулируют количество подаваемого в расплав тетрафторида титана.

Общий вид установки электролиза и отдельные узлы представлены на рис. 2.

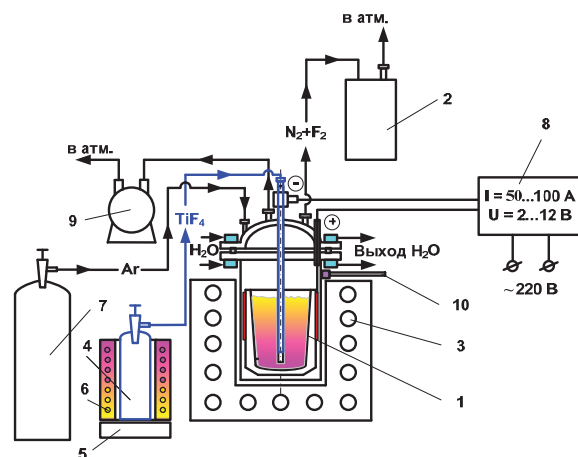


Рис. 1. Схема установки электролитического получения металлического порошка титана: 1 – электролизер; 2 – абсорбер с поглотителем (ХП-И) для улавливания выделяющегося F_2 ; 3 – электрическая печь; 4 – емкость с TiF_4 ; 5 – весы ПВ-10; 6 – электропечь емкости с TiF_4 ; 7 – баллон с инертным газом (Ar); 8 – выпрямитель; 9 – вакуумный насос; 10 – термopар

Исходные фторидные соли имеют очень высокие температуры плавления ($t_{пл}$): $\text{LiF}=870$, $\text{KF}=857$, $\text{NaF}=992^\circ\text{C}$, поэтому для получения фторидной эвтектики используют гидрофторид калия ($\text{KF}\cdot\text{HF}$,



Рис. 2. Опытная установка электролитического разложения тетрафторида титана: а) общий вид установки; б) герметичный электролизер; в) никелированная крышка электролизера; г) графитовый тигель – анод с анодными токоподводами (внизу), металлический катод (вверху) и реторта электролизера (слева)

$t_{пл} \text{KF} \cdot \text{HF} = 239^\circ \text{C}$) в смеси с фторидами лития и натрия. При нагревании такой смеси происходит разложение $\text{KF} \cdot \text{HF}$ с образованием $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ и $\text{NaF} \cdot \text{HF}$, имеющих $t_{пл}$, не превышающие 300°C . Такая смесь сначала переходит в расплавленное состояние, а затем, при увеличении температуры до 472°C , происходит разложение гидрофторидов всех щелочных металлов с образованием фторидной эвтектики состава $\text{LiF} \cdot \text{KF} \cdot \text{NaF}$. Выделяющийся безводный HF улавливают на поглотителе ХП-И.

Эвтектику фторидных солей готовят, исходя из их соотношения:

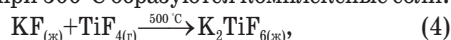
$$0,5 \text{ M LiF} - 0,39 \text{ M KF}_{\text{без}} - 0,11 \text{ M NaF} \\ 12,97 \text{ г} \quad 22,659 \text{ г KF} \quad 4,62 \text{ г}.$$

Чтобы исключить попадание воды из кристаллогидратов $\text{KF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n=0,4 \dots 1,5$), для приготовления эвтектики используют не чистый KF , а его гидрофторид $\text{KF} \cdot \text{HF}$ (негигроскопичное соединение). Поэтому окончательный состав фторидной эвтектики имеет вид:

$$12,97 \text{ г LiF} - 30,459 \text{ г KF} \cdot \text{HF} - 4,62 \text{ г NaF}, \\ \text{т. е. } \Sigma = 48,05 \text{ г}$$

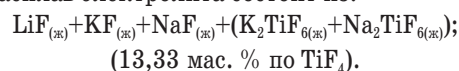
$$\left(\frac{12,97}{48,05} \right) \cdot 100 = 26,99 \text{ мас. \%} - \left(\frac{30,459}{48,05} \right) \cdot 100 = \\ = 63,39 \text{ мас. \%} - \left(\frac{4,62}{48,05} \right) \cdot 100 = 9,62 \text{ мас. \%}.$$

Полученную фторидную эвтектику насыщают тетрафторидом титана до концентрации 13,33 или 3 мас. % в пересчете на Ti . При насыщении фторидного расплава при 500°C образуются комплексные соли:

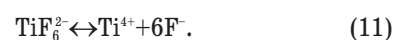
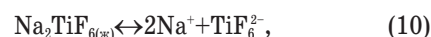
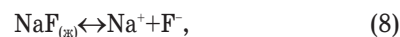


Фторотитанаты лития не образуются, т. к. они при 500°C неустойки.

Расплав электролита состоит из:



В расплаве электролита протекают процессы диссоциации:



Для насыщения полученной фторидной эвтектики тетрафторидом титана через центральный штуцер крышки муфеля (рис. 1) вставляют металлический патрубок рабочего газа (TiF_4) до упора в днище графитового тигля. Затем металлический

патрубок рабочего газа поднимают вверх на 3 см, и в этом положении на нем делают метку относительно фланца крышки. Уплотняют сальники патрубка и крышки. Патрубок рабочего газа герметично соединяют металлической трубкой с абсорбером – 2 и емкостью – 4. Абсорбер-поглотитель заполняют мраморной крошкой или химпоглотителем ХПИ. Включают охлаждение крышки муфеля водой, затем включают электрообогрев печи – 3, увеличивают температуру в металлическом муфеле, контролируя температуру по показаниям термопары – 10, постепенно увеличивая ее до 500 °С. При температуре муфеля 450...500 °С насыщают расплав эвтектики тетрафторидом титана. Для этого в предварительно нагретой до 300 °С емкости – 4 открывают вентиль тонкой регулировки и регулируют подачу TiF_4 в расплав по убыли массы емкости – 4.

После насыщения расплава тетрафторидом титана вентиль тонкой регулировки закрывают. Заменяют металлический патрубок на стержень-катод, предварительно ослабив сальниковое уплотнение.

Электролизер имеет следующие технические характеристики:

- производительность до 50 г/ч по тетрафториду титана;
- объем муфеля 1,35 дм³;
- сила постоянного тока до 100 А;
- напряжение питания рабочих электродов 2...12 В;
- температура электролита 500...550 °С;
- рабочая поверхность анода 0,0587 м²;
- рабочая поверхность катода 0,0118 м²;
- плотность тока: анодная 0,085...0,13 А/см²; катодная 0,42...0,63 А/см².

Для проведения процесса электролиза на графитовые катод (стержень) и анод (тигель) подают постоянный ток, величину которого варьируют в пределах 50...100 А, а напряжение – в пределах 2...12 В. В ходе процесса электролиза на графитовом катоде происходит образование осадка (порошка титана в расплаве фторидных солей), а на аноде – элементного фтора, который выводят из

электролизера и поглощают в абсорбере – 2 химическим поглотителем известковым ХП-И (смесь 96 % $Ca(OH)_2$ и 4 % $NaOH$).

После окончания процесса электролиза катод с выделившимся осадком, состоящим из порошка титана в расплаве фторидных солей, поднимают над расплавом электролита, электролизер охлаждают и перед его разгерметизацией продувают инертным газом (аргоном) из баллона – 7.

Внешний вид катода с образовавшимся осадком показан на рис. 3.

Образовавшийся катодный осадок измельчают механическим способом и отмывают от фторидных солей безводным жидким HF при –20 °С. При этом фториды Li, K и Na хорошо растворяются в HF . Их растворимость при –20 °С составляет соответственно 9,3; 9,1 и 19,2 мас. %. Титановый порошок в этих условиях остается в твердом состоянии.

Окончательную отмывку проводят в ацетоне и этиловом спирте.

Результаты и их обсуждение

При проведении процесса электролиза исследовали влияние катодной плотности тока (I_k) на выход титана по току (η_t , %) в катодный продукт, которое показано на рис. 4. Видно, что при плотности тока выше 0,4 А/см² выход титана по силе тока превышает 90 % и при увеличении плотности тока практически не меняется.

Содержание титана в катодном продукте при электролизе TiF_4 во фторидном солевом расплаве находилось в пределах 35...40 мас. %. Оптимальные выходы Ti по току составили η_t ~90...95 %.

В табл. 1 представлены экспериментальные результаты электролитического получения титана с использованием титанового катода во фторидном электролите $LiF-KF-NaF-TiF_4$.

Условия электролиза:

- состав электролита, мас. %:
 $LiF(43,5)-KF(47,1)-NaF(1,4)-TiF_4(8)$;
- параметры: $I_a=0,09...0,13$ А/см², $t=500...550$ °С, $\tau=6$ ч.



а



б

Рис. 3. Внешний вид катода после электролиза и снятого с него катодного осадка: а) металлический катод с полученным на нем порошком титана в смеси с электролитом; б) снятый с катода порошкообразный титан в смеси с электролитом

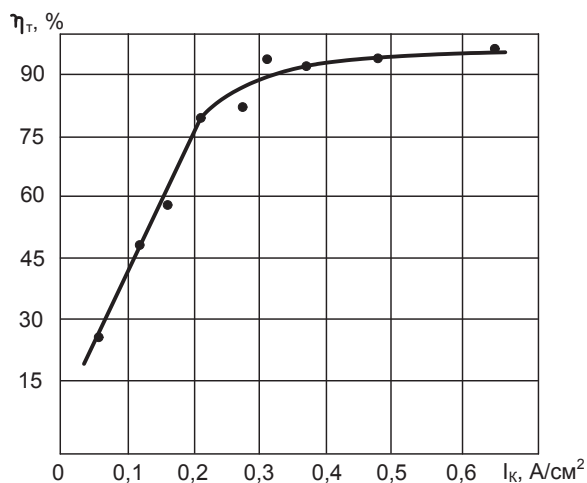


Рис. 4. Влияние катодной плотности тока (I_k) на выход титана по току ($\eta_t, \%$)

Таблица 1. Экспериментальные результаты по электролизу титана во фторидном электролите

№ п/п	Масса исходного электролита, г	Переработано, г		Получено Ti, г	$\eta_t, \%$
		TiF ₄	Ti с TiF ₄		
1	1250	100	45,7	45,0	98,5
2	1875	150	68,6	66,3	96,7
3	1250	100	45,7	45,0	98,5
4	1875	150	68,6	66,3	96,7
5	1625	130	59,4	55,48	93,4
6	1250	100	45,7	45,0	98,5

В табл. 2 приведены результаты анализа порошка титана, полученного в результате электролиза TiF₄ в эвтектике фторидных солей (LiF-KF-NaF).

Таблица 2. Химический состав электролитического титанового порошка

Элемент	Содержание, % мас.
Ti	основа
Ni	$9 \cdot 10^{-4}$
Cu	$5 \cdot 10^{-4}$
K	$6 \cdot 10^{-4}$
Li	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Na	$8 \cdot 10^{-5}$
Mg	$8 \cdot 10^{-3}$
Fe	$5,7 \cdot 10^{-3}$
Nb	$2,9 \cdot 10^{-3}$
W	$< 1 \cdot 10^{-2}$
Zn	$7 \cdot 10^{-3}$
Cr	$9 \cdot 10^{-4}$
Mo	$6 \cdot 10^{-4}$
Co	$8 \cdot 10^{-4}$
Sn	$3 \cdot 10^{-4}$
Mn	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Ca, Si	$< 5 \cdot 10^{-3}$
Al, Mg, Pb, Zr	$8 \cdot 10^{-4}$

Форма частиц полученного титанового порошка – дендритная, размер 80...250 мкм. Распределение по размерам – гауссовское – 90 % частиц находится в диапазоне 130...190 мкм.

При проведении исследований установлено, что процессы наплавки фторидной эвтектики, ее насыщение тетрафторидом титана, электролитическое восстановление протекают стабильно в строгом соответствии с регламентными (заранее установленными) нормами. За счет возможного попадания влаги из воздуха из-за его подсоса через сальниковые уплотнения электродов, а также в результате перегрева стенок и крышки реторты электролизера для обеспечения температурного режима расплава электролита происходит образование и попадание в электролит продуктов коррозии и загрязнения ими электролитического порошка титана. Для исключения образования такого загрязнения крышку и все детали электролизера из нержавеющей стали, находящиеся над расплавом электролита, предварительно покрывают тонкой пленкой электролитического никеля.

Необходимо отметить, что осадок порошка титана с электролитом (катодный осадок) при охлаждении катода до комнатной температуры очень прочно скрепляется с его основой.

Так, при использовании катода из графита снять осадок с его поверхности практически невозможно. С других испытанных катодных материалов осадок снимался только при охлаждении катода в жидком азоте. При этом вместе с катодным осадком с катода удалялась видимая на глаз пленка толщиной 1...2 мм из материала катода. При измельчении осадка и его отмывке происходило механическое загрязнение электролитического порошка кремния металлическими примесями. Такое загрязнение порошка кремния металлическими примесями удалось исключить при использовании катода из титана.

Выводы

1. При электролитическом получении титанового порошка установлено, что в процессе растворения TiF₄ во фторидной эвтектике солей щелочных металлов LiF-KF-NaF образуется комплексная соль – Li₂(K₂,Na₂)TiF_{6(ж)}, хорошо растворяющаяся во фторидном расплаве.
2. В процессе электролиза Li₂(K₂,Na₂)TiF_{6(ж)} на титановом катоде образуется порошок титана, находящийся в смеси с фторидной эвтектикой, поэтому необходимо провести их разделение.
3. При оптимальных условиях проведения электролиза тетрафторида титана во фторидном солевом расплаве выход титана в катодный продукт достигает 93,4...98,5 мас. %, что намного выше, чем при магнитоэлектрическом восстановлении тетрахлорида титана при проведении Kroll-процесса.
4. Содержание примесей в порошке титана после отмывки от фторидной эвтектики не превышает 0,1 %, что гораздо меньше, чем в титановой губке, выпускаемой Российскими промышленными предприятиями, например производственным объединением «АВИСМА» (г. Березники, Пермский край) марок ТГ-90, ТГ-100 и др. по ГОСТ 17746–96.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х кн. / С.С. Коровин, Г.В. Зимина, А.М. Резник и др. / под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСИС, 1996. – 360 с.
2. Zheng H., Okabe T.H. Production of Titanium Powder Directly from Titanium Ore by Preform Reduction Process (PRP) // 5th UT2 Graduate Student Workshop (University of Tokyo–University of Toronto). 2006. URL: www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/for_students/parts/pdf/060312_TMS_SanAntonio_Presen_Zheng.pdf (дата обращения: 25.04.2013).
3. Jiao S., Ning X., Huang K., Zhu H. Electrochemical dissolution behavior of conductive TiC_xO_{1-x} solid solution. – *Pure Appl. Chem.* – 2010. – V. 82. – № 8. – P. 1691–1699. URL: www.unsw.edu.au/fapi/datastream/unsworks:7204/SOURCE02 (дата обращения: 28.04.2013).
4. Withers J.C., Cardarelli F., Laughlin J., Loutfy R.O. Recent improvements for electrowinning titanium metal from composite anodes. 2009. URL: www.francoiscardarelli.ca/PDF_Files/Article_Cardarelli_MER_Process.pdf (дата обращения: 14.11.2010).
5. Thermal and Electrochemical Process for Metal Production. US patent. 7794580 USA. US Patent App. 2007/0029208. URL: <http://www.freepatentsonline.com/7794580.html> (дата обращения: 21.09.2013).
6. Kawasoe Y., Masumoto T., Suzuki K., Inoue A. Nonequilibrium Phase Diagrams of Ternary Amorphous Alloys. – *Metall. Mater. Trans.* – 1997. – V. 37A. – № 11. – P. 269–296.
7. Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K. Calciothermic Reduction of Titanium Oxide and in-city Electrolysis in molten $CaCl_2$. – *Metall. Mater. Trans.* – 2003. – V. 34B. – № 6 (June). – P. 287–295.
8. Osaki S., Sakai H., Suzuki R.O. Direct Production of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr Biomedical Alloy from Oxide Mixture in Molten $CaCl_2$. – *J. Electrochemical Society*. – 2010. – V. 157 (8) E. – P. 117–121.
9. Карелин В.А., Карелин А.И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов: монография / отв. ред. В.А. Матюха. – Томск: Изд-во НТЛ, 2002. – 184 с.
10. Карелин В.А., Петракова О.Г., Ковалев С.В. Фторидная технология переработки молибденитовых концентратов // Технология и автоматизация атомной энергетики: Сб. докл. отрасл. науч.-техн. конф. – Северск, 2003. – Северск: Изд-во СГТИ, 2003. – С. 29–32.

Поступила 16.05.2013 г.

UDC 546.161.541.127/.127.4

ELECTROLYTIC PRODUCTION OF TITANIUM POWDERS IN FLUORIDE FUSIONS

V.A. Karelin, A.N. Strashko, A.V. Dubrovin*

Tomsk Polytechnic University

*Novye tekhnologii, Tomsk

The authors have carried out a brief overview of industrial techniques for preparing titanium powders. The paper introduces the disadvantages of the existing industrial chloride techniques for preparing titanium. The necessity to develop a fundamentally new fluoride technique for producing titanium powders from low-temperature fluoride fusions was proved. The article introduces the technique of preparing fluoride fusions applying lithium and sodium fluoride hydrofluorination by anhydrous hydrogen fluoride; the latter is extracted at potassium hydrofluoride decomposition. The authors describe the processes occurring at electrolytic production of titanium powders from fluoride fusions using titanium tetrafluoride as a consumable agent. As titanium deposition potential is much lower than the same values of potential for fluoride salts of fluoride eutectic titanium is extracted with high yield. The paper describes the scheme of the laboratory unit for electrolysis and the sequence of cathode deposit production. The dependence of cathodic current density influence on titanium current yield was studied; the optimal conditions for electrolysis were selected. The principle elements of the electrolytic unit, cathode appearance with the deposit formed and separate deposit were introduced. The paper demonstrates the experimental results on titanium electrolytic preparing; the current yield is not less than 93 %. The chemical analysis of titanium powder prepared by the technique proposed is introduced; the admixture content in it does not exceed 0,1 wt. %. Powders prepared by the fluoride technique contain far less quantity of impurities than titanium sponge produced by the industrial chloride technique.

Key words:

Fluoride fusion, electrolysis, fluoride, dioxide and tetrafluoride of titanium, impurity fluoride, electrolyzer, processes on cathode and anode.

REFERENCES

1. Korovin S.S., Zimina G.V., Rezник A.M. *Redkie i rasseyannye elementy. Khimiya i tekhnologiya* (Rare elements. Chemistry and technique). Moscow, MISIS, 1996. 360 p.
2. Zheng H., Okabe T.H. Production of Titanium Powder Directly from Titanium Ore by Preform Reduction Process (PRP). 5th UT2 Graduate Student Workshop (University of Tokyo–University of Toronto). 2006. Available at www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/for_students/parts/pdf/060312_TMS_SanAntonio_Presen_Zheng.pdf (accessed 25 April 2013).
3. Jiao S., Ning X., Huang K., Zhu H. Electrochemical dissolution behavior of conductive TiC_xO_{1-x} solid solution. *Pure Appl. Chem.*, 2010. 82, pp. 1691–1699. Available at www.unsw.edu.au/fapi/datastream/unsworks:7204/SOURCE02 (accessed 28 April 2013).
4. Withers J.C., Cardarelli F., Laughlin J., Loutfy R.O. Recent improvements for electrowinning titanium metal from composite anodes. 2009. Available at www.francoiscardarelli.ca/PDF_Files/Article_Cardarelli_MER_Process.pdf (accessed 14 November 2010).
5. Thermal and Electrochemical Process for Metal Production. US patent 7794580 USA. US Patent App. 2007/0029208. Available at <http://www.freepatentsonline.com/7794580.html> (accessed 21 September 2013).
6. Kawasoe Y., Masumoto T., Suzuki K., Inoue A. Nonequilibrium Phase Diagrams of Ternary Amorphous Alloys. *Metall. Mater. Trans.*, 1997. 37A, 11, pp. 269–296.
7. Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K. Calciothermic Reduction of Titanium Oxide and in-city Electrolysis in molten $CaCl_2$. *Metall. Mater. Trans.*, 2003. 34B, 6 (June), pp. 287–295.
8. Osaki S., Sakai H., Suzuki R.O. Direct Production of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr Biomedical Alloy from Oxide Mixture in Molten $CaCl_2$. *J. Electrochemical Society*, 2010. 157 (8) E, pp. 117–121.
9. Karelin V.A., Karelin A.I. *Ftoridnaya tekhnologiya pererabotki kontsentratsiy redkikh metallov* (Fluoride technique for processing rare metal concentrates). Tomsk, NTL, 2002. 184 p.
10. Karelin V.A., Petrakova O.G., Kovalev S.V. *Ftoridnaya tekhnologiya pererabotki molibdenitovykh kontsentratsiy* (Fluoride technique for processing molybdenum concentrate). *Tekhnologiya i avtomatizatsiya atomnoy energetiki: Nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya* (Scientific and technical conference: Technique and automation of atomic energy). Seversk, SGTI, 2003. pp. 29–32.

УДК 546.82:546.74:54-19:546.28:66.088:620.193

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НИКЕЛИДА ТИТАНА НА ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ И НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

П.В. Абрамова, А.В. Коршунов, А.И. Лотков*, Л.Л. Мейснер*,
С.Н. Мейснер*, А.А. Батурин*, В.И. Копылов**, В.О. Семин***

Томский политехнический университет

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

**Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск

***Томский государственный университет

E-mail: korshunov@tpu.ru

С использованием методов дифференциального термического анализа и вольтамперометрии исследовано влияние размеров элементов зеренно-субзеренной структуры сплавов на основе никелида титана $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ и $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ на закономерности процессов их окисления при нагревании в воздухе и на коррозионную стойкость в хлоридсодержащих растворах (0,9 %-й раствор NaCl, искусственная морская вода). Сплав с субмикроструктурной структурой получен в условиях равноканального углового прессования в 1–3 прохода, минимальный средний размер зерен/субзерен достигал 0,25 мкм. Показано, что уменьшение размеров элементов зеренно-субзеренной структуры приводит к уменьшению термической устойчивости сплава к окислению, проявляющемуся в понижении температуры начала окисления, температур достижения максимальной скорости процесса и полного окисления. Коррозионная стойкость при применении электрополирования и ионно-лучевой обработки поверхности в большей степени определяется состоянием поверхности, а не объемной структурой сплава. При использовании механического шлифования легированный железом сплав с субмикроструктурной структурой более устойчив к коррозии, чем нелегированный TiNi с крупнозернистой структурой.

Ключевые слова:

Никелид титана, равноканальное угловое прессование, субмикроструктурная структура, окисление, коррозия.

Введение

Никелид титана TiNi и двойные сплавы на его основе обладают ценными механическими и физико-химическими свойствами (термическая память формы, сверхэластичность, биосовместимость, высокая коррозионная стойкость) и используются в качестве функциональных и конструкционных материалов [1–3]. Создание новых материалов зачастую связано с необходимостью миниатюризации изделий из них, что требует повышения прочностных характеристик материала при возрастающих удельных нагрузках, увеличения устойчивости его структуры к изменению температуры и к воздействию окисляющих сред в условиях эксплуатации. В этом отношении перспективным является перевод крупнозернистой (КЗ) структуры металлов и сплавов в субмикроструктурную (СМК) структуру в условиях интенсивной пластической деформации, что позволяет существенно повысить прочность при сохранении удовлетворительной пластичности материалов [4, 5].

Несмотря на большое число работ, посвященных получению никелида титана с СМК структурой с использованием различных режимов интенсивной пластической деформации и изучению влияния структуры сплава на его физико-механические свойства [4, 5], данные о коррозионной устойчивости сплава с СМК структурой и закономерностях протекания процесса окисления при нагревании немногочисленны [6]. Из результатов изучения электрохимического поведения TiNi с объемной СМК структурой [6] следует, что при высоких положительных потенциалах ($E > 2$ В) в за-

висимости от типа электролита может проявляться как увеличение, так и уменьшение скорости анодного окисления по сравнению с материалом с крупнозернистой структурой. Большинство работ посвящено исследованию влияния способов обработки поверхности сплава (механические и электрохимические методы, термическое оксидирование, нанесение неорганических и органических покрытий, электронно- и ионно-лучевая обработка) на его коррозионную стойкость в биологических средах [7–15]. Влияние объемной структуры TiNi на скорость окисления сплава при нагревании практически не изучено. В связи с этим целью работы являлось установление влияния размеров элементов зеренно-субзеренной структуры TiNi на параметры процесса окисления при нагревании в воздухе и на коррозионную устойчивость в хлоридсодержащих растворах.

Материалы и методы исследования

В работе использованы сплавы на основе никелида титана $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ (далее TiNi) и $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ (далее TiNi-Fe) в виде пластинок размерами 1,0×14×25 мм. Для получения образцов с объемной мелкозернистой и СМК структурой прутки сплава TiNi-Fe подвергали равноканальному угловому прессованию (РКУП, угол 90°) с числом циклов 1–3. Обработку поверхности образцов проводили путем механического шлифования (МШ) с использованием наждачной бумаги с убывающим размером зерна; химического травления в смеси кислот HNO_3 (65 мас. %): HF (50 мас. %)=3:1 объемных частей (об.ч.) с последующим электро-

литическим полированием (ЭП) в смеси CH_3COOH (97 %): HClO_4 (70 %) = 3:1 об.ч. при $U=30$ В. Поверхность ряда образцов TiNi была модифицирована в условиях ионно-лучевой обработки (установка «ДИАНА-3», $P \approx 10^{-4}$ Па, $U=60$ кВ, $f=50$ Гц, флюенс $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²) в пучках ионов кремния (TiNi-Si) [15]. В контрольном эксперименте использовали Ti (BT1-0) и Ni (HO) с КЗ и СМК структурой.

Состав, структуру и морфологию поверхностного слоя образцов исследовали с использованием оборудования ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН: оптической микроскопии (Axiovert 200 MAT), профилометрии (New-View 5000), растровой электронной микроскопии (РЭМ, LEO EVO 50 с EDS-анализатором), Оже-спектроскопии (Шхуна-2, ЦКП НИИЯФ ТПУ). Фазовый состав образцов изучали с использованием рентгенофазового анализа (РФА, рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Cu-K α излучение, НОЦ ТГУ).

Параметры процесса окисления сплавов при нагревании в сухом воздухе определяли при помощи дифференциального термического анализа (ДТА) с применением термоанализатора SDT Q 600 (НАЦ ТПУ). Нагревание навесок ($m_0=5\ldots 10$ мг) образцов в компактном и порошкообразном состоянии проводили до $t=1200$ °С в открытых алундовых тиглях вместимостью 90 мкл при линейно возрастающей температуре печи со скоростью $v_t=10$ К/мин. Объемная скорость потока воздуха $v_{\text{возд}}$ через рабочую зону печи составляла 100 мл/мин. Изменение массы образцов регистрировали с точностью до 10 мкг, точность измерения температуры по ДТА составляла 0,001 °С.

Влияние структуры сплавов на коррозионную стойкость исследовали с использованием электрохимических методов: циклическая вольтамперометрия с линейной ($w=5\ldots 10$ мВ/с) разверткой потенциалов (ЦВА) и потенциостатическая поляризация (импульсный потенциостат/гальваностат ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором напряжения ПР-8 и компенсационным двухкоординатным потенциометром Н307/1). В эксперименте использовали хлоридсодержащие растворы: физиологический раствор 0,9 % NaCl; искусственная морская вода (NaCl – 27,2; MgCl₂ – 3,8; MgSO₄ – 1,7; K₂SO₄ – 1,3 г/л), деаэрированные путем барботирования азота высокой чистоты. Определение параметров коррозии (стационарный потенциал $E_{\text{ст}}$, потенциалы пробоя $E_{\text{п}}$ и репассивации $E_{\text{ре}}$, плотность коррозионного тока i) проведено по методикам [16]. Для проведения измерений использовали трехэлектродную термостатируемую ячейку с разделенным электродным пространством; рабочими электродами являлись исследуемые образцы, площадь погруженной в раствор поверхности составляла $1\ldots 1,5$ см², объем раствора – 80 мл. В качестве вспомогательного использован графитовый электрод с площадью поверхности 20 см²; электродом сравнения служил насыщенный хлор-серебряный электрод (нас. х.с.э.), относительно которого в работе приведены потенциалы. Поверх-

ность образцов перед проведением измерений обрабатывали ацетоном, этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Растворы готовили с использованием реактивов квалификации «х.ч.», «ч.д.а.» и дистиллированной воды.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с данными РФА и микроскопии образцы TiNi с КЗ структурой при температуре 20...25 °С имеют двухфазный состав: основной является кубическая фаза В2 (ОЦК, тип CsCl), содержание второй фазы Ti₂Ni (ГЦК, тип Ti₂Ni) составляет около 10 об. %. Средний размер зерен $d_{\text{ср}}$ равен 30 мкм. Образцы TiNi-Fe с КЗ структурой являются однофазными и состоят из кубической фазы В2. Средний размер зерен также равен 30 мкм. В результате одного прохода РКУП в сплаве TiNi-Fe формируется неоднородная зеренно-субзеренная структура (СМК-1) с размерами фрагментов 0,1...1,5 мкм, средний размер зерен/субзерен составляет 0,6 мкм. После трех циклов РКУП структура TiNi-Fe (СМК-2) является более однородной, размеры фрагментов составляют 0,05...0,5 мкм, средний размер зерен/субзерен равен 0,25 мкм.

Морфология поверхности образцов TiNi зависит от способа обработки: при применении МШ топография поверхности определяется интенсивностью механического воздействия в процессе обработки, при этом параметр шероховатости может изменяться в широких пределах; при использовании ЭП распределение выпуклых и вогнутых участков носит квазипериодический характер со средними значениями периодов в диапазоне 5...10 мкм, параметр шероховатости составляет 0,02...0,03 мкм; в результате ионно-лучевой обработки происходит разрыхление поверхности, параметр шероховатости увеличивается до 0,04...0,09 мкм.

По данным Оже-спектроскопии состав поверхностного слоя исходных образцов TiNi (МШ) с КЗ структурой характеризуется уменьшением содержания кислорода от 50 до 10 ат. % в относительно узком интервале глубины окисленного слоя 8...10 нм. Использование ЭП приводит к изменению элементного состава поверхностного слоя образцов, что выражается в увеличении соотношения Ti: Ni в направлении от поверхности до глубины 80...100 нм, преобладающим компонентом поверхностной оксидной пленки толщиной ~20 нм, по-видимому, является оксид титана, близкий по составу к TiO₂. Модифицирование поверхности Ti-Ni при воздействии пучками ионов кремния приводит к формированию в приповерхностном слое глубиной 10...80 нм кремнийсодержащего слоя с максимальной концентрацией Si около 30 ат. % на глубине 30...35 нм. Кроме того, в результате ионно-пучковой обработки происходит перераспределение элементов в поверхностном слое, приводящее к существенному уменьшению содержания никеля в поверхностном слое глубиной до 20 нм [12, 15].

Изучение влияния объемной структуры порошкообразных образцов TiNi и TiNi-Fe на параметры процесса окисления при нагревании в воздухе показало, что начало интенсивного окисления ($t_{\text{но}}$) происходит в относительно узком интервале температур 600...700 °С (табл. 1). В ряду образцов «Ti-TiNi-Fe-Ni» происходит понижение величины $t_{\text{но}}$ в интервале 25...80 °С, а также температуры достижения максимальной скорости (v_{max}) процесса окисления до 135 °С (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1. Параметры процесса окисления порошкообразных образцов TiNi-Fe, Ti и Ni с различной объемной структурой при линейном нагревании в воздухе ($m_0=5$ мг, $v_t=10$ К/мин, $v_{\text{возд}}=100$ мл/мин)

Образец	Структура	$t_{\text{но}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$v_{\text{max}}, \text{мин}^{-1}$	$m_{\text{max}}/m_0, \%$
TiNi-Fe	КЗ	635	830	0,016	140
	СМК	610	765	0,018	139
Ti (BT1-0)	КЗ	690	900	0,037	163
	СМК	670	875	0,032	165
Ni (HO)	КЗ	535	1100	0,006	126
	СМК	600	760	0,002	125

Уменьшение размеров элементов зеренно-субзеренной структуры влияет на величины v_{max} и прирост массы (m_{max}/m_0) металлов и сплава неоднозначно: максимальная скорость окисления Ti и Ni при переходе от КЗ к СМК структуре уменьшается, прирост массы за счет окисления возрастает, тогда как для сплава эти величины изменяются противоположным образом (табл. 1). По-видимому, возрастание скорости окисления сплава связано с формированием менее плотных многофазных оксидных слоев вследствие различия структуры оксидов Ti и Ni. Увеличение реакционной способности сплава с СМК структурой также проявляется в сужении температурного интервала протекания процесса (рис. 1). Характер изменения скорости окисления образцов с различной структурой в ряду «Ti-TiNi-Fe-Ni» согласуется с уменьшением величин m_{max}/m_0 (табл. 1). Таким образом, уменьшение размеров структурных единиц исследованных образцов TiNi приводит к понижению термической устойчивости к окислению по сравнению с материалами с КЗ структурой, что проявляется в понижении температуры начала окисления, температур достижения максимальной скорости процесса и полного окисления.

Из результатов электрохимических исследований следует, что в среде хлоридсодержащих растворов (0,9 % NaCl, искусственная морская вода) коррозионная стойкость TiNi в большей степени определяется состоянием поверхностных слоев материала, а не его объемной структурой. Стационарный потенциал $E_{\text{ст}}$ (потенциал коррозии) механически шлифованных образцов TiNi с КЗ структурой в этих растворах принимает значения $-(0,35...0,45)$ В, близкие к $E_{\text{ст}}$ титана с КЗ структурой [17]. Для образцов TiNi ЭП, а также TiNi-Si, поверхность которых обработана с использованием ионных пучков, наблюдается смещение $E_{\text{ст}}$ в

область более положительных значений $-(0,02...0,1)$ В. Для TiNi-Fe (МШ) с СМК структурой характерны значения $E_{\text{ст}}$ в интервале $-(0,25...0,1)$ В. Смещение $E_{\text{ст}}$ образцов, химический состав поверхности которых изменился (по сравнению с составом в объеме сплава) в результате предварительной электрохимической и ионно-лучевой обработки, в направлении положительных потенциалов свидетельствует о возрастании коррозионной стойкости за счет формирования пассивирующего оксидного слоя большей толщины. Кроме того, применение этих методов обработки поверхности образцов TiNi приводит к уменьшению содержания никеля в поверхностных слоях толщиной до 80...100 нм. Вследствие этого поверхность таких образцов покрыта тонкой пленкой оксидов титана, повышающих устойчивость сплава в среде растворов. Аналогичное изменение $E_{\text{ст}}$ для образцов TiNi-Fe с СМК структурой также может быть связано с увеличением скорости окисления поверхностных слоев сплава за счет повышения диффузионной проницаемости мелкозернистой структуры с большой долей межзеренных границ. Вследствие этого на поверхности формируется оксидный слой большей толщины, чем на поверхности сплава с КЗ структурой, что приводит к повышению коррозионной устойчивости.

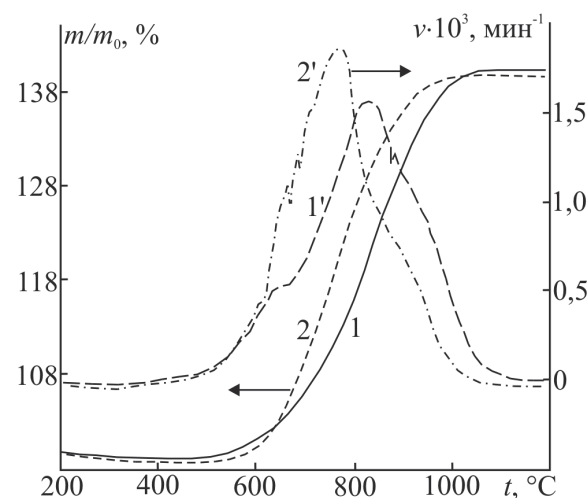


Рис. 1. ТГ-(1, 2) и ДТГ-зависимости (1', 2') при линейном нагревании порошкообразных образцов TiNi (1, 1') с крупнозернистой ($d_{\text{ср}}=30$ мкм) и TiNi-Fe (2, 2') с субмикрокристаллической ($d_{\text{ср}}=0,6$ мкм) структурой в воздухе ($m_0=5$ мг, $v_t=10$ К/мин, $v_{\text{возд}}=100$ мл/мин)

Изменение состояния поверхностного слоя TiNi и TiNi-Fe с различной объемной структурой во времени в среде растворов изучено с использованием циклической вольтамперометрии. Из результатов ЦВА следует, что для механически шлифованного TiNi с КЗ структурой пассивирование сплава достигается в интервале потенциалов $E \approx -0,4...0,0$ В (рис. 4). Дальнейшее повышение потенциала электрода приводит к пробое пассивирующей оксидной пленки при $E_{\text{п}}=0,25$ В и к локальному анодному растворению (питтинг). Регистрация катодных вольтамперограмм после достижения $E=1,0$ В по-

звояет определить потенциал репассивации $E_{ре}$, равный $-0,05$ В. В интервале $E=-(0,5...1,0)$ В на катодном участке ЦВА фиксируется широкий максимум при $E_{max}=-0,9$ В тока восстановления окисленных форм никеля, образующихся в условиях анодной поляризации (рис. 2).

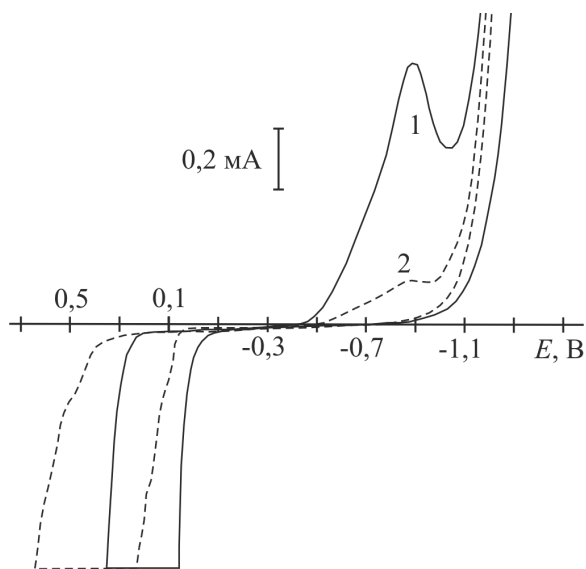


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электродов из TiNi с крупнозернистой структурой ($d_{cp}=30$ мкм) в 0,9 %-м растворе NaCl ($t=23$ °C, атмосфера N_2 , $E_{нач}=-1,5$ В, $w=10$ мВ/с): 1) механически шлифованный образец; 2) повторная регистрация без обновления поверхности образца

При повторной регистрации ЦВА без обновления поверхности TiNi параметры электродных процессов изменяются: потенциалы E_n и $E_{ре}$ принимают более положительные значения, интервал потенциалов пассивного состояния возрастает, величина катодного тока при $E_{max}=-0,9$ В уменьшается (рис. 2). В аналогичных условиях потенциал пробы для TiNi-Si достигает 0,95 В [15]. Отмеченные изменения электрохимических параметров при многократном циклическом изменении потенциала электрода свидетельствуют об уменьшении содержания никеля в поверхностном слое TiNi за счет селективного удаления Ni (II) в объем раствора в процессе анодного окисления. При этом происходит возрастание доли титана в поверхностном слое сплава, пассивирующие оксидные слои приобретают большую устойчивость к образованию пассивного.

С целью обоснования влияния состава поверхностного оксидного слоя TiNi на особенности пассивирования проведено исследование электрохимических характеристик образца TiNi, поверхность которого была предварительно обработана путем электролитической полировки, а затем поверхностный слой был удален путем механического шлифования. Из анализа ЦВА (рис. 3) следует, что для электрополированного образца TiNi характерны более высокие значения E_n и $E_{ре}$ (0,5 и 0,05 В, соответственно). После механического

удаления поверхностного слоя значения E_n и $E_{ре}$ понижаются до 0,25 и $-0,1$ В, соответственно. При этом на катодном участке ЦВА фиксируется максимум катодного тока при $E_{max}=-0,9$ В, характерный для TiNi с КЗ структурой, поверхность которого была обработана только с использованием МШ (рис. 2, 3).

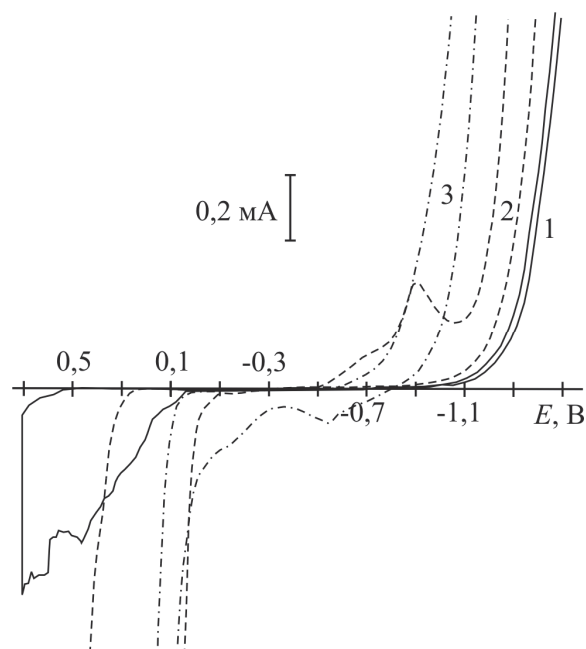


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы электродов из TiNi (1, 2) и Ni (3) с крупнозернистой структурой в искусственной морской воде ($t=23$ °C, атмосфера N_2 , $E_{нач}=-1,5$ В, $w=10$ мВ/с): 1) образец TiNi с поверхностью, обработанной с использованием электрополировки; 2) тот же образец после механического удаления поверхностного (0,1...0,3 мм) слоя; 3) Ni (МШ)

Для подтверждения природы максимума катодного тока при $E_{max}=-0,9$ В были зарегистрированы ЦВА Ni (МШ) с КЗ структурой при прочих равных условиях. В исследуемых растворах для Ni характерен интервал потенциалов пассивного состояния $E \approx -0,7...0,0$ В, близкий к таковому для TiNi с КЗ структурой (рис. 2). При $E=-0,52$ В на анодном участке ЦВА фиксируется максимум тока окисления никеля с образованием пассивирующего оксидного слоя, который при возрастании потенциала электрода подвергается пробою при $E_n \approx 0,0$ В с последующим анодным растворением металла при более высоких потенциалах (рис. 3). На катодном участке ЦВА Ni при $E_{max}=-0,9$ В фиксируется значительное возрастание катодного тока, что свидетельствует о протекании процесса восстановления окисленных форм никеля (ионов, оксидно-гидроксидной плёнки), образующихся в условиях поляризации Ni при положительных потенциалах (рис. 3). Следовательно, при механическом удалении слоя толщиной $\sim 0,1...0,3$ мм с поверхности TiNi (ЭП), соотношение Ti: Ni в котором значительно выше, чем в объёме сплава за счет селективного удаления никеля в условиях электро-

полирования, доля никеля в приповерхностных слоях существенно возрастает. Характеристики процесса коррозии при этом приближаются к таковым для TiNi (МШ) с КЗ структурой.

Таким образом, в результате применения ЭП в поверхностном слое TiNi происходит существенное уменьшение содержания никеля. В результате этого пассивирующие слои на поверхности сплава за счет увеличения в их составе доли оксидов титана обладают более выраженной защитной функцией по сравнению с образцами TiNi, поверхность которых обработана только при помощи механических методов. При этом увеличение коррозионной устойчивости выражается в возрастании потенциалов пробоя и репассивации; увеличении интервала потенциалов пассивного состояния сплава; существенном снижении количества никеля, выделяемого в раствор при анодном окислении.

Переход от КЗ к СМК объемной структуре TiNi-Fe, поверхность которого была обработана с использованием МШ, приводит к изменению электрохимических характеристик сплава по сравнению с образцом TiNi с КЗ структурой. Для исходного образца TiNi-Fe с КЗ структурой ($d_{\text{ср}}=30$ мкм) и образца с СМК-1 структурой ($d_{\text{ср}}=0,6$ мкм) величины $E_{\text{ц}}$ и $E_{\text{ре}}$ практически не отличаются и составляют 0,4 и 0,1 В, соответственно (рис. 4). Эти значения близки к $E_{\text{ц}}$ и $E_{\text{ре}}$ образца TiNi с КЗ структурой с частично запассивированной поверхностью после наложения одного цикла потенциалов в интервале $-1,5 \dots 1,0$ В. (рис. 2). Несмотря на близкие значения потенциалов, окисление КЗ и СМК-1 образцов при равных условиях ЦВА протекает с различной интенсивностью: из анализа катодных участков ЦВА (рис. 4, 1, 2) следует, что поверхностный слой сплава с СМК-1 структурой содержит большую долю никеля (максимум тока восстановления при $E_{\text{max}}=-0,95$ В), чем исходный образец с КЗ структурой. Уменьшение размеров зерен/субзерен сплава при переходе к образцу TiNi-Fe с СМК-2 структурой ($d_{\text{ср}}=0,25$ мкм) приводит к существенному изменению параметров анодного окисления: значения потенциалов $E_{\text{ц}}$ и $E_{\text{ре}}$ для этого образца практически совпадают и равны $\approx 0,1$ В (рис. 4). Величина тока восстановления на катодном участке при $E_{\text{max}}=-0,95$ В существенно больше, чем для КЗ и СМК-1 образцов (рис. 4).

Из результатов ЦВА следует, что уменьшение размеров элементов зеренно-субзеренной структуры сплава TiNi-Fe при переходе от микронного к субмикронному диапазону приводит к уменьшению устойчивости поверхностных пассивирующих слоев к пробоя при положительных потенциалах и, следовательно, к уменьшению коррозионной стойкости в хлоридсодержащих средах. По всей видимости, увеличение степени деформации при получении образцов с СМК-2 структурой (3 прохода РКУП) приводит к получению структуры с большой долей межзеренных границ, а также, возможно, микротрещин, обуславливающих уменьшение защитной функции пассивирующих

оксидных слоев за счет развития фронта коррозионного разрушения по границам. Вследствие этого при пассивировании формируется менее плотный, чем в случае образцов с КЗ структурой, оксидный слой с менее выраженной защитной функцией. При этом количество выделяемого в раствор никеля в течение коррозионного разрушения также возрастает за счет диффузии из приповерхностного слоя сплава большей толщины. По-видимому, в более агрессивных средах сплав с СМК-2 структурой будет подвергаться межкристаллитной коррозии, что может являться причиной катастрофического разрушения металлов с субмикрокристаллической структурой [17].

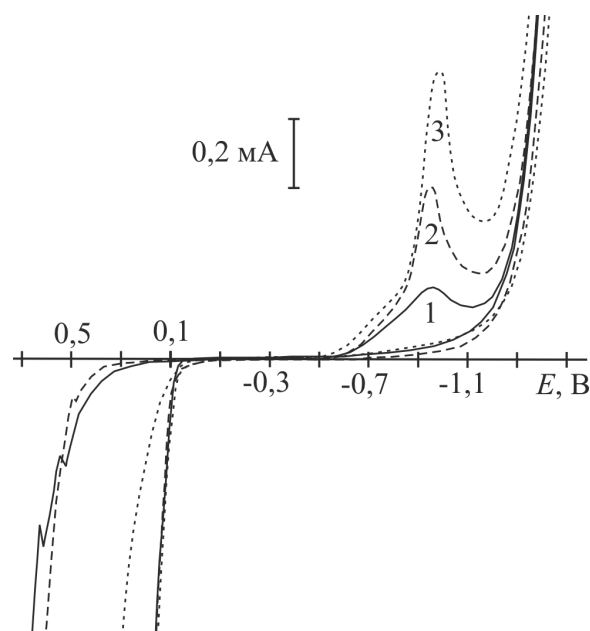


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы электродов из Ti-Ni-Fe (МШ) с различной объемной структурой в 0,9 %-ном растворе NaCl ($E_{\text{нач}}=-1,5$ В, $w=10$ мВ/с, $t=23$ °С, атмосфера N_2): 1) крупнозернистая ($d_{\text{ср}}=30$ мкм); 2) субмикрокристаллическая СМК-1 ($d_{\text{ср}}=0,6$ мкм); 3) субмикрокристаллическая СМК-2 ($d_{\text{ср}}=0,25$ мкм) структура

С целью обоснования выводов, полученных в результате электрохимических исследований, была изучена морфология поверхности образцов с различной структурой после коррозии в условиях анодной поляризации при $E=1,0$ В. Из данных РЭМ следует (рис. 5), что для всех исследованных образцов TiNi и TiNi-Fe характерным видом коррозионного разрушения является питтинг. Вместе с тем, в зависимости от толщины первоначальной оксидной пленки на поверхности образцов и степени однородности объемной структуры и фазового состава фронт развития коррозионных разрушений для каждой группы образцов обладает особенностями. Образцы TiNi с КЗ структурой характеризуются неоднородным фазовым составом, что является причиной повышения степени локализации анодного окисления в виде каверн, борозд и каналов (рис. 5, а). Вследствие фазовой неоднород-

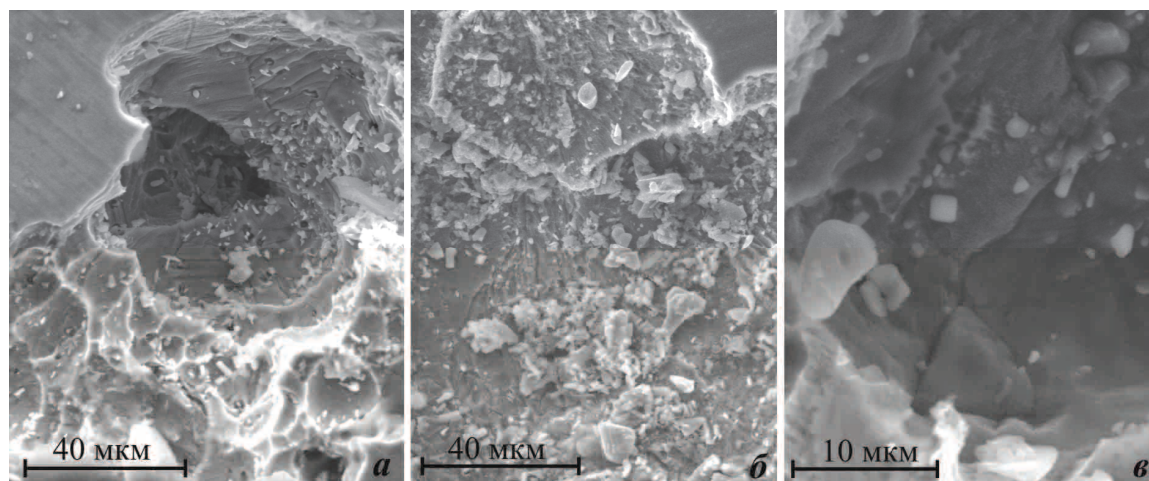


Рис. 5. Микрофотографии поверхности образцов TiNi с крупнозернистой (а) и TiNi-Fe с крупнозернистой (б) и субмикросталлической ($d_{ср}=0,25$ мкм) структурой (в) после коррозии в 0,9 %-м растворе NaCl в условиях анодной поляризации при $E=1,0$ В

ности объемной структуры сплава интенсивность коррозионного процесса максимальна среди изученных образцов, что согласуется с результатами электрохимических исследований (рис. 2).

Образцы TiNi-Fe с КЗ структурой являются однофазными, вследствие чего фронт развития коррозионного разрушения является относительно однородным, характерные для TiNi борозды и каналы при коррозии не формируются (рис. 5, б). Для пластически деформированного образца TiNi-Fe с СМК-2 структурой коррозия протекает более интенсивно вследствие развития разрушений вдоль межзеренных границ (рис. 5, в). Результаты РЭМ хорошо согласуются с данными ЦВА (рис. 4) и позволяют объяснить понижение коррозионной стойкости при уменьшении размеров структурных фрагментов в ряду образцов TiNi-Fe с КЗ, СМК-1 и СМК-2 структурой.

Таблица 2. Элементный состав поверхностного слоя образцов сплавов TiNi и TiNi-Fe с различной объемной структурой после коррозии в 0,9%-м растворе NaCl в условиях анодной поляризации при $E=1,0$ В (по данным рентгеноспектрального микроанализа)

Образец	Способ обработки поверхности	Локализация анализа	Содержание элементов, ат. %			
			Ti	Ni	Fe	O
TiNi ($d_{ср}=30$ мкм)	МШ	Питтинг	22,8	8,2	—	69,0
TiNi ($d_{ср}=30$ мкм)	ЭП	Гладкая поверхность	41,5	42,4	—	16,1
		Питтинг	23,0	25,6	—	51,4
TiNi-Fe ($d_{ср}=30$ мкм)	МШ	Гладкая поверхность	42,5	41,3	2,6	13,6
		Питтинг	26,1	22,1	1,7	50,1
TiNi-Fe ($d_{ср}=0,25$ мкм)	МШ	Гладкая поверхность	43,8	39,7	2,7	13,8
		Питтинг	27,4	21,0	1,6	50,0

Влияние объемной структуры образцов сплавов и способа обработки их поверхности на изменение элементного состава при коррозии изучено с использованием рентгеноспектрального микроанализа. Из полученных результатов (табл. 2) следует, что при коррозии образца TiNi с КЗ структурой, поверхность которого была предварительно обработана при помощи механического шлифования, происходит наиболее интенсивное селективное удаление никеля из поверхностного слоя сплава в раствор. Использование электролитической полировки способствует увеличению толщины исходного поверхностного пассивирующего слоя, что приводит к возрастанию потенциала пробоя (по сравнению с образцами, поверхность которых обработана только с применением механического шлифования) и уменьшению количества никеля, выделяемого при коррозии в раствор (табл. 2). С уменьшением размеров элементов зеренно-субзеренной структуры сплава TiNi-Fe изменения состава поверхностного слоя менее выражены, чем для образцов TiNi с КЗ структурой, существенного уменьшения содержания никеля при переходе к СМК структуре не наблюдается (табл. 2). Анализ совокупности данных РЭМ, РСМА и ЦВА показал, что при использовании механического шлифования сплав TiNi-Fe с КЗ структурой более устойчив к коррозии, чем TiNi с аналогичной структурой. Согласованность этих результатов позволяет полагать, что фазовая однородность легированного железом сплава при сходных размерах элементов зеренно-субзеренной структуры способствует повышению коррозионной стойкости материала в хлоридсодержащих растворах по сравнению с нелегированным TiNi.

Выводы

1. Уменьшение размеров элементов зеренно-субзеренной структуры сплавов $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ и $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$

при переходе от крупнозернистой ($d_{\text{ср}}=30$ мкм) к субмикроструктурной ($d_{\text{ср}}=0,25$ мкм) структуре в условиях линейного повышения температуры приводит к понижению термической устойчивости материалов к окислению, выражающейся в понижении температуры начала окисления в интервале 635...610 °С, понижении температуры достижения максимальной скорости процесса на 50...60 °С, уменьшении температурного интервала полного окисления до 80 °С.

2. Состояние поверхностного слоя TiNi в большей степени влияет на коррозионную стойкость в хлоридсодержащих растворах (0,9 % NaCl, искусственная морская вода), чем его объемная структура. Использование механического шлифования, электрополирования и обработки пучками ионов кремния последовательно при-

водит к возрастанию потенциала коррозии в интервале -0,45...0,1 В (нас. х.с.э.); возрастанию потенциала пробоя пассивирующей оксидной пленки в интервале ~0,0...0,95 В; снижению вероятности питтингообразования.

3. Уменьшение размеров зерен/субзерен $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{47,3}\text{Fe}_{2,7}$ от $d_{\text{ср}}=30$ до 0,25 мкм при использовании механического шлифования поверхности сплава приводит к понижению потенциала пробоя от 0,4 до 0,1 В. Возрастание степени однородности структуры и фазового состава образцов приводит к понижению степени локализации коррозионного разрушения за счет развития коррозии вдоль межзеренных границ мелкозернистой структуры.

Работа выполнена по проектам СО РАН № III.23.2.1, СО РАН–Беларусь № 27.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти. – М.: Наука, 1977. – 180 с.
2. Лотков А.И., Хачин В.Н., Гришков В.Н. и др. Сплавы с памятью формы // Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. Т. 2. – Новосибирск: Наука, 1995. – С. 202–213.
3. Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. – Cambridge: Cambridge University Press, 1998. – 284 p.
4. Dudarev E.F., Valiev R.Z., Kolobov Yu.R., et al. On the nature of anomalously high plasticity of high-strength titanium nickelide alloys with shape-memory effects: II. Mechanisms of plastic deformation upon isothermal loading // Phys. Met. & Metallography. – 2009. – V. 107. – P. 298–311.
5. Pushin V.G., Kourav N.I., Kuntsevich T.E. Specific features of martensitic transformations, microstructure, and mechanical properties of nanostructured shape memory TiNi-TiFe alloys // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – V. 73. – P. 1027–1029.
6. Амирханова Н.А., Адашева С.Л. Исследование влияния пластической деформации на электрохимическое поведение никелида титана в аустенитном и мартенситном состояниях // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15. – № 4. – С. 90–94.
7. Томашов Н.Д., Устинская Т.Н., Чукаловская Т.В. Электрохимическое и коррозионное поведение интерметаллических соединений Ti_2Ni и TiNi в пресной и соленой воде // Защита металлов. – 1983. – Т. 19. – С. 584–586.
8. Устинская Т.Н., Томашов Н.Д., Лубник Е.Н. Состав, электрохимические и защитные свойства анодных пленок на интерметаллиде TiNi // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – С. 254–259.
9. Налесник О.И., Ясенчук Ю.Ф., Мазуркина Н.А. и др. Влияние электрополировки и ионной имплантации азота в поверхность на электрохимическое поведение титана и никелида титана в растворе HCl // Имплантаты с памятью формы. – 1992. – № 4. – С. 53–58.
10. Мейснер Л.Л., Лотков А.И., Сивоха В.П. и др. Влияние модификации поверхности и ее структурно-фазового состояния на

коррозионные свойства сплавов на основе TiNi // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – № 1. – С. 78–84.

11. Shabalovskaya S., Rondelli G., Anderegg J., et al. Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: effects of chemical etching and electropolishing // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. – 2004. – V. 69B. – № 2. – P. 223–231.
12. Наноинженерия поверхности. Формирование неравновесных состояний методами электронно-ионно-плазменных технологий / отв. ред. Н.З. Ляхов, С.Г. Псахье. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 276 с.
13. Michiardi A., Aparicio C., Planell J., Gil F. New oxidation treatment of NiTi shape memory alloys to obtain Ni-free surfaces and to improve biocompatibility // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. – 2006. – V. 77B. – № 2. – P. 249–256.
14. Sun T., Wang L.-P., Wang M. (Ti, O)/Ti and (Ti, O, N)/Ti composite coatings fabricated via PIIID for the medical application of NiTi shape memory alloy // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. – 2011. – V. 96B. – № 2. – P. 249–260.
15. Псахье С.Г., Лотков А.И., Мейснер Л.Л. и др. Влияние модифицирования ионами кремния поверхностных слоев никелида титана на его коррозионную стойкость в искусственных биологических средах // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 21–27.
16. ГОСТ Р ИСО 10993–15–2009 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 15. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из металлов и сплавов. – М.: Стандартинформ, 2010. – 16 с.
17. Божко П.В., Коршунов А.В., Ильин А.П., Лотков А.И., Раточка И.В. Реакционная способность субмикроструктурного титана. II. Электрохимические свойства и коррозионная стойкость в растворах серной кислоты // Перспективные материалы. – 2012. – № 5. – С. 13–20.

Поступила 15.09.2013 г.

THE INFLUENCE OF NITINOL STRUCTURE ON OXIDATION FEATURES WHEN HEATED AND ON CORROSION RESISTANCE IN CHLORIDE-CONTAINING SOLUTIONS

P.V. Abramova, A.V. Korshunov, A.I. Lotkov*, L.L. Meysner*,
S.N. Meysner*, A.A. Baturin*, V.I. Kopylov **, V.O. Semin***

Tomsk Polytechnic University

*Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Tomsk

** Physical-Technical Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

***Tomsk State University

Using the methods of differential thermal analysis and voltammetry the authors have studied the influence of grain-subgrain structure of alloys on the basis of nitinol $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ and $Ti_{50.0}Ni_{47.3}Fe_{2.7}$ on the laws of their oxidation when heated in air and on corrosion resistance in chloride-containing solutions (0,9 % NaCl, artificial sea water). The alloy with submicrocrystalline structure was prepared by equal-channel angle pressing in 1–3 passages, minimum average size of grain/subgrain achieved 0,25 μ . It was shown that decreasing element size of grain-subgrain structure results in reduction of alloy thermal oxidation stability which appears in fall of oxidation beginning temperature, temperatures of achieving process peak rate and full oxidation. When applying electropolishing and ion-beam processing of surface the corrosion resistance is determined to a great extent by surface state but not by alloy bulk structure. Using the mechanical polishing the iron-doped alloy with submicrocrystalline structure is more corrosion resistive than undoped TiNi with coarse-grain structure.

Key words:

Nitinol, equal-channel angle pressing, submicrocrystalline structure, oxidation, corrosion.

REFERENCES

- Kornilov I.I., Belousov O.K., Kachur E.V. *Nikelid titana I drugie splavy s efektom pamyati* (Nitinol and other alloys with memory effect). Moscow, Nauka, 1977. 180 p.
- Lotkov A.I., Khachin V.N., Grishkov V.N. *Fizicheskaya mezhmekhanika i kompyuternoye konstruirovaniye materialov* (Physical mesomechanics and computer-aided design of materials). Novosibirsk, Nauka, 1995. 2, pp. 202–213.
- Otsuka K., Wayman C.M. *Shape Memory Materials*. Cambridge, Cambridge University Press, 1998. 284 p.
- Dudarev E.F., Valiev R.Z., Kolobov Yu.R. On the nature of anomalously high plasticity of high-strength titanium nickelide alloys with shape-memory effects: II. Mechanisms of plastic deformation upon isothermal loading. *Phys. Met. & Metallography*, 2009. 107, pp. 298–311.
- Pushin V.G., Kourov N.I., Kuntsevich T.E. Specific features of martensitic transformations, microstructure, and mechanical properties of nanostructured shape memory TiNi-TiFe alloys. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Physics*, 2009. 73, pp. 1027–1029.
- Amirkhanova N.A., Adasheva S.L. *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal*, 2008. 15, 4, pp. 90–94.
- Tomashov N.D., Ustinskaya T.N., Chukalovskaya T.V. *Zashchita metallov*, 1983. 19, pp. 584–586.
- Ustinskaya T.N., Tomashov N.D., Lubnik E.N. *Elektrokhimiya*, 1987. 23, pp. 254–259.
- Nalesnik O.I., Yasenchuk Yu.F., Mazurkina N.A. *Implantaty s pamyatyu formy*, 1992. 4, pp. 53–58.
- Meysner L.L., Lotkov A.I., Sivokha V.P. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 2003. 1, pp. 78–84.
- Shabalovskaya S., Rondelli G., Anderegg J. Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: effects of chemical etching and electropolishing. *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater*, 2004. 69B, 2, pp. 223–231.
- Lyakhov N.Z., Psakhye S.G. *Nanoinzheneriya poverkhnosti. Formirovaniye neravnovesnykh sostoyaniy metodami elektronno-ionno-plazmennyykh tekhnologiy* (Nanoengineering surface. Formation of nonequilibrium states by the methods of electron-ion plasma technologies). Novosibirsk, SO RAN, 2008. 276 p.
- Michiardi A., Aparicio C., Planell J., Gil F. New oxidation treatment of NiTi shape memory alloys to obtain Ni-free surfaces and to improve biocompatibility. *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater*, 2006. 77B, 2, pp. 249–256.
- Sun T., Wang L.-P., Wang M. (Ti, O)/Ti and (Ti, O, N)/Ti composite coatings fabricated via PIIID for the medical application of NiTi shape memory alloy. *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater*, 2011. 96B, 2, pp. 249–260.
- Psakhye S.G., Lotkov A.I., Meysner L.L. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012. 321, 3, pp. 21–27.
- GOST R ISO 10993–15–2009 *Izdeliya meditsinskiye. Otsenka biologicheskogo deystviya meditsinskikh izdeliy. Chast 15. Identifikatsiya i kolichestvennoye opredeleniye produktov degradatsii izdeliy iz metallov i splavov*. State standard 10993–15–2009 (Medical products. Estimation of biological effect of medical products. Part 15. Identification and quantitative determination of degradation products in metal and alloy items). Moscow, Standartinform, 2010. 16 p.
- Bozhko P.V., Korshunov A.V., Ilyin A.P., Lotkov A.I., Ra-tochka I.V. *Perspektivnye materialy*, 2012. 5, pp. 13–20.

УДК 546.62:544.77:536.4.032.2

ПАРАМЕТРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ С РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТЬЮ

А.В. Коршунов

Томский политехнический университет

E-mail: korshunov@tpu.ru

С использованием дифференциального термического анализа исследованы параметры плавления (энтальпия плавления, температура плавления) порошков Al с различной дисперсностью. Показано, что при уменьшении диаметра частиц Al от микронного (грубодисперсные промышленные порошки АСД-1, АСД-4) до субмикронного и наноразмерного диапазона (электровзрывные порошки, $d_{ср}=120$ нм) происходит уменьшение величин температуры плавления на 6 градусов и удельной энтальпии плавления на 55 % относительно алюминия в массивном состоянии. На основе данных о составе исследованных образцов установлено, что понижение температуры плавления связано с формированием эвтектической системы Al-Fe с примесями железа (0,1...0,3 мас. %). Уменьшение удельной энтальпии плавления с увеличением дисперсности порошков Al обусловлено понижением доли металлической составляющей в субмикронных и наночастицах за счет влияния поверхностных оксидно-гидроксидных пленок.

Ключевые слова:

Алюминий, субмикронные и наночастицы, дифференциальный термический анализ, плавление, энтальпия плавления, температура плавления.

Введение

Размерная зависимость свойств малых металлических частиц (оптических, электрофизических, магнитных, физико-химических) обусловлена увеличением доли атомов на поверхности по сравнению с долей атомов в объеме частиц. Фундаментальное значение с точки зрения термодинамического описания состояния наноразмерных частиц имеют результаты экспериментального изучения влияния размерного фактора на термодинамические характеристики вещества в наносостоянии, и прежде всего – на параметры фазовых переходов.

Известно, что в зависимости от состояния металлических частиц и внешних условий температура плавления наночастиц металлов может быть ниже (для единичных наночастиц) или выше (наночастицы в составе матриц) стандартной величины [1–3]. В литературе опубликовано большое число моделей плавления наночастиц металлов и тонких пленок [1–3]. Нужно отметить, что предположение о понижении $t_{пл}$ малых металлических частиц по сравнению с массивными металлами было высказано еще в начале XX в. [3]. Вместе с тем, корректность интерпретации ряда полученных к настоящему времени экспериментальных результатов, положенных в основу моделей понижения температуры плавления наночастиц, не всегда достаточно обоснована. Например, в известной работе 70-х гг. XX в. [4] на основании данных просвечивающей электронной микроскопии и электронографии показано, что частицы Au размером 2...5 нм плавятся при температурах на $\approx 500^\circ$ ниже, чем массивный металл. Из результатов более поздней работы [5] следует, что в сходных экспериментальных условиях вероятнее всего происходит не плавление, а сублимация частиц Au под воздействием электронного пучка.

Большинство экспериментальных работ по исследованию размерной зависимости температуры

плавления металлических частиц и тонких пленок выполнено для металлов с $t_{пл} < 1000^\circ\text{C}$ [6–12]. В [6] показано, что для частиц Al радиусом порядка 40 нм наблюдается понижение $t_{пл}$ на 4 градуса, для частиц с $r=11$ нм $\Delta t_{пл}$ составляет 13 градусов. При этом понижение $t_{пл}$ наблюдается как для образцов с широким, так и узким интервалом распределения по размерам, а также окисленных при 830°C частиц с целью уменьшения радиуса их металлического ядра. Полученные в работе [6] результаты использованы для расчетов на основе уравнения Гиббса–Томсона, соответствие расчетных и экспериментальных данных достигалось при условии понижения поверхностного натяжения металла в наночастицах Al по сравнению с массивным металлом. В качестве причины этого эффекта в [6] указывается наличие оксидной оболочки на поверхности частиц Al. Уменьшение доли металлического Al в нанопорошках за счет их окисленности в качестве причины понижения $\Delta H_{пл}$ авторами [6] не рассматривается.

Изучение плавления наночастиц и тонких пленок металлов (In, Ge, Sn, Pb, Bi, Cu в матрицах и на подложках [7–12] показало, что с уменьшением размеров частиц и толщины пленок происходит понижение температуры плавления. Вместе с тем, величины $\Delta t_{пл}$, полученные различными авторами, зачастую не имеют корреляции с размером: $\Delta t_{пл}$ для частиц Sn $d=30$ нм составила 2 градуса [9, 10], для частиц Cu с $d=50$ нм – 650 градусов [12], для частиц Ge с $d=5...50$ нм $\Delta t_{пл} \approx 100$ градусов [7], для пленок Bi толщиной 20 нм $\Delta t_{пл}=5$ градусов [11].

Общим недостатком большинства работ по исследованию фазовых переходов в частицах и тонких пленках металлов является отсутствие данных по составу исследуемых объектов. Как правило, авторы ограничиваются характеристикой состава исходных материалов, из которых с применением высокоэнергетических воздействий (испа-

рение–конденсация, механическое диспергирование и др.) получены наночастицы и пленки. Вместе с тем очевидно, что в наноматериалах существенно возрастает вероятность формирования эвтектических систем металл–оксид и металл–примесь (материал подложки) с пониженной температурой плавления. В качестве примеров таких систем можно привести следующие [13–15]: в системе Al–Cu эвтектическая температура составляет 548 °C при содержании Cu более 2,5 ат. % ($t_{пл}(Al)=660$ °C); в системе Al–Si (1,5 ат. % Si) эвтектическое превращение начинается при 577 °C; в системе Bi–Sn температура эвтектического превращения составляет 139 °C при содержании Sn меньшем 2 ат. % ($t_{пл}(Bi)=271$ °C); для системы Ge–GeO температуры эвтектических превращений составляют 912 и 870 °C ($t_{пл}(Ge)=937$ °C); в системе Pb–Zn эта температура равна 318 °C (более 0,4 ат. % Zn), $t_{пл}(Pb)=327$ °C и др. Возможность формирования таких систем, имеющих пониженные температуры плавления, в том числе при использовании стабилизирующих матриц (алюминиевые, свинцовые, силикатные и др.) при исследовании фазовых переходов в наноматериалах, как правило, не учитывается.

Нужно отметить, что как и в случае размерного изменения параметра решетки наночастиц, при объяснении понижения их $t_{пл}$ зачастую используются внутренне противоречивые модели на основе сжимающего влияния поверхностных слоев. Вместе с тем очевидно, что в случае проявления эффекта сжатия должен уменьшиться молярный объем металла, что приведет к повышению температуры плавления (в соответствии с уравнением Клаузиуса–Клапейрона), а не к ее понижению.

Таким образом, экспериментальные данные по влиянию размеров частиц металлов на параметры фазовых переходов зачастую противоречивы, влияние примесей и оксидных пленок на плавление наноматериалов не учитывается. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния дисперсности и состава порошков Al на параметры их плавления.

Материалы и методы исследования

В работе использованы порошки Al с размером частиц от микронного (грубодисперсные промышленные порошки АСД-1, АСД-4) до субмикронного и наноразмерного (электровзрывные порошки – ЭП) диапазона. Образцы ЭП Al были получены при помощи электрического взрыва проводников (ЭВП) в среде аргона при напряжениях 26...30 кВ и при давлении газа 0,15...0,50 МПа (ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск). Формирование оксидной пленки на поверхности частиц ЭП проводили при низких $P_{O_2}=0,01...0,05$ МПа в течение 2–3 суток. Разделение электровзрывных порошков Al на фракции проводили при помощи седиментации в ацетоне.

Дисперсный состав, морфологию и структуру частиц порошков определяли при помощи методов

динамического рассеяния света в среде этиленгликоля (Nanosizer ZS), растровой (РЭМ, Quanta 200 3D) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМБР, JEOL JEM-3010), рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Cu-K α излучение). Элементный состав образцов изучали с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии (iCAP 6300 Duo) и рентгенофлуоресцентного (Quant'X) анализа. Состав поверхностного слоя частиц исследовали с использованием ИК спектроскопии (Nicolet 5700) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, ESCA 310).

Параметры плавления образцов Al (температура плавления $t_{пл}$, удельная энтальпия плавления $\Delta H_{пл}^{уд}$) определяли с использованием дифференциального термического анализа (ДТА) с применением совмещенного ТГА–ДТА–ДСК анализатора SDT Q 600 (НАЦ ТПУ) в атмосфере аргона, азота и воздуха. Нагревание навесок ($m_0=5...30$ мг) проводили в алуновозрастающих тиглях вместимостью 90 мкл при линейно возрастающей температуре до $t=700$ °C со скоростью $v_t=10$ К/мин. Объемная скорость потока газа через рабочую зону термоанализатора составляла 100 мл/мин. Изменение массы образцов регистрировали с точностью до 10 мкг, точность измерения температуры по ДТА составляла 0,001 °C. Усредненные значения параметров плавления определяли графически по ДТА-зависимостям. Доверительные интервалы значений массы и температуры составляли $\pm 0,01$ мг и ± 2 °C, соответственно.

Определение параметров плавления проведено относительно эталона – порошкообразного образца, полученного путем механического измельчения крупнозернистого литого Al чистотой 99,99 %. Для повышения точности определения значений $t_{пл}$ и $\Delta H_{пл}^{уд}$ применяли дифференцирование теплового потока по температуре, величины $\Delta H_{пл}^{уд}$ вычисляли путем интегрирования максимума на зависимости $Q=f(T)$, пределы интегрирования уточняли графически по точкам изменения знака производной на зависимости $(dQ/dT)=f(T)$.

Результаты и их обсуждение

Для частиц микронных промышленных порошков Al АСД-1 (5...90 мкм) и АСД-4 (8...15 мкм) характерна эллипсоидная и сферическая форма, соответственно. Электровзрывные порошки Al состоят из сферических частиц диаметром $d=0,03...1,5$ мкм, среднечисловой диаметр составляет 120 нм. В соответствии с данными РФА основной кристаллической фазой исследуемых образцов является металлический алюминий, с увеличением дисперсности образцов доля металла уменьшается в интервале $w(Al)=82...98$ мас. %. Определенной зависимости параметра решетки металла от размеров частиц исследованных образцов в пределах погрешности измерений (0,01...0,03 %) не установлено. Для частиц Al субмикронного и наноразмерного диапазона характерно повышение величин микроискажений по сравнению с грубо-

дисперсными порошками в 2–3 раза. Основным металлом-примесью в исследованных порошках Al является Fe, содержание которого при увеличении дисперсности порошков изменяется в пределах 0,1...0,3 мас. %.

Толщина рентгеноаморфного оксидно-гидроксидного слоя на поверхности частиц порошков Al в зависимости от условий и продолжительности хранения (от 1 недели до 3-х лет) составляла 3...10 нм. В спектрах РФЭС образцов электровзрывных порошков проявляются максимумы, соответствующие металлическому Al (энергии связи Al2p3/2 72,77 эВ и Al2p1/2 73,18 эВ), алюминию в степени окисления +3 (рис. 1), а также кислороду и углероду. Сопоставление величин химического сдвига (75,2 и 75,7 эВ) с литературными данными [16] показывает, что поверхностный слой субмикронных и наночастиц Al включает гидроксиды Al (байерит, бемит). В соответствии с данными ИК-спектроскопии, полоса поглощения в области 940 см⁻¹ обусловлена наличием в составе оболочек структурных гидроксо-групп (рис. 1) [17]. Полосы поглощения при 540...560, 665 см⁻¹ и при 800...900 см⁻¹, соответствующие октаэдрической и тетраэдрической коор-

динации Al, свидетельствуют о разупорядочении структуры гидроксидов; полосы в интервале 420...437 см⁻¹ характерны для связей Al-O в решетке низкотемпературных модификаций оксидов η- и γ-Al₂O₃ [17]. Для исследования состояния воды в составе оксидно-гидроксидных оболочек частиц Al использован ДТА, совмещенный с масс-спектрометрией. Эндоэффекты на ДТА, зафиксированные при нагревании порошков Al с различной дисперсностью, соответствуют процессам десорбции слабо связанной воды, удаления конституционной воды и разложения гидроксидов (рис. 1).

Известно, что нагревание металлического Al вплоть до его плавления не сопровождается полиморфными превращениями металла. Плавление чистого массивного Al характеризуется следующими параметрами: при давлении $P=101325$ Па температура плавления равна $t_{пл}=660,2$ °С, энтальпия плавления $\Delta H_{пл}=10,8$ кДж/моль (удельная теплота плавления $\Delta H_{пл}^{уд}=400$ Дж/г) [18]. Из результатов ДТА эталонных образцов следует, что параметры процесса их плавления ($t_{пл}=660,6\pm0,3$ °С, $\Delta H_{пл}^{уд}=398\pm2$ Дж/г) при принятых условиях ДТА совпадают со стандартными в пределах погрешно-

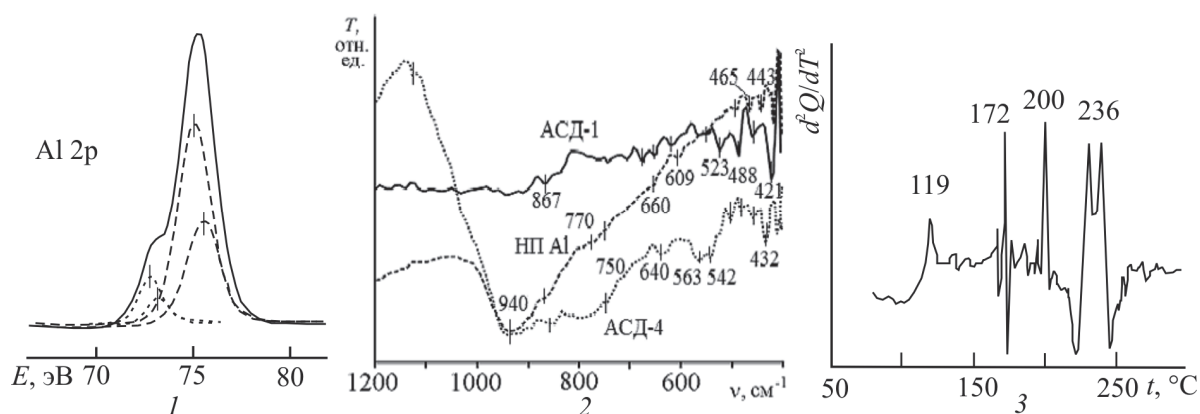


Рис. 1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр (1) электровзрывного порошка Al, ИК-спектры (2) грубодисперсных и электровзрывного нанопорошка Al и (3) зависимости второй производной теплового потока по температуре при линейном нагревании субмикронного порошка Al в атмосфере Ar

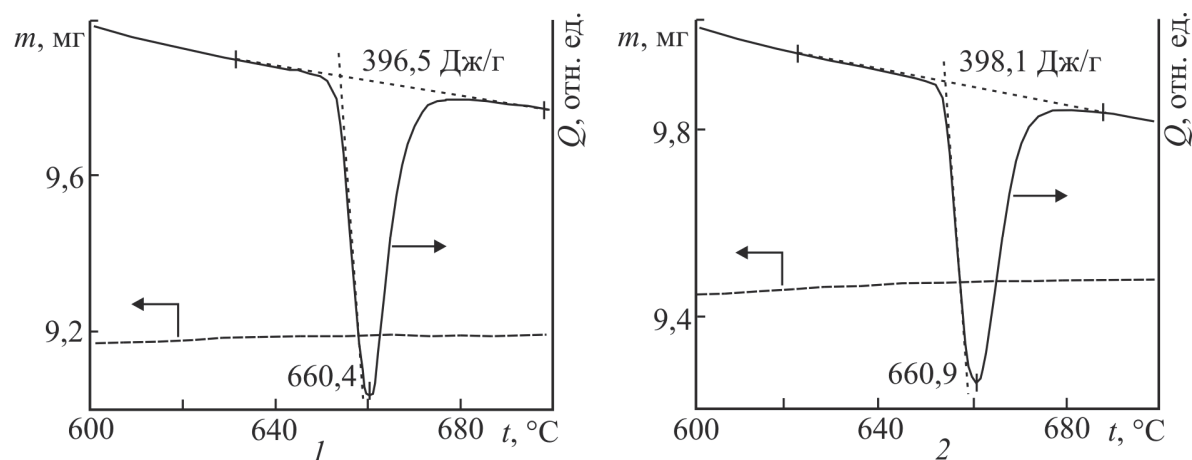


Рис. 2. ТГ- и ДТА-зависимости при нагревании эталонных образцов Al с крупнозернистой (1) и ультрамелкозернистой (2) структурой

сти измерений (рис. 2). Сопоставление параметров плавления образцов Al с крупнозернистой структурой и пластически деформированных образцов Al с ультрамелкозернистой структурой показало, что значения $t_{пл}$ и $\Delta H_{пл}^{уд}$ практически не зависят от структурных особенностей образцов, результаты для инертной атмосферы и воздуха близки (рис. 2). Нагревание компактных образцов Al в воздухе до температуры плавления сопровождается незначительным увеличением массы (0,1...0,3 %), не оказывающего влияния на результаты определения параметров процесса плавления.

Увеличение дисперсности образцов Al при переходе от компактного металла (эталон) к микронным порошкам Al приводит к изменению параметров процесса плавления относительно эталона. Значения $t_{пл}$ для грубодисперсных порошков Al АСД-1 и АСД-4 в атмосфере Ar уменьшаются на ~2,5 градуса, величины $\Delta H_{пл}^{уд}$ уменьшаются с увеличением дисперсности порошков в 1,3–1,5 раза (рис. 3).

При нагревании в атмосфере воздуха происходит более существенное уменьшение величин $\Delta H_{пл}^{уд}$ за счет параллельного протекания процесса окисления (рис. 3). Влияние размерного фактора при переходе от АСД-1 к АСД-4 проявляется в протекании экзотермического процесса окисления при более низких температурах, причиной которого является изменение состава и структуры оксидно-гидроксидного слоя частиц Al. При этом процесс окисления при нагревании в воздухе протекает в узкой области температур 580...640 °C и сопровождается возрастанием массы АСД-4 на ~1,5 % (рис. 3). Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенному изменению массы даже в момент плавления образца.

Увеличение дисперсности порошков Al до уровня субмикронного и нанодисперсного диапазона приводит к существенному изменению параметров плавления. На рис. 4 приведены результаты определения параметров плавления образцов субмикронной и нанодисперсной фракций ЭП Al в атмо-

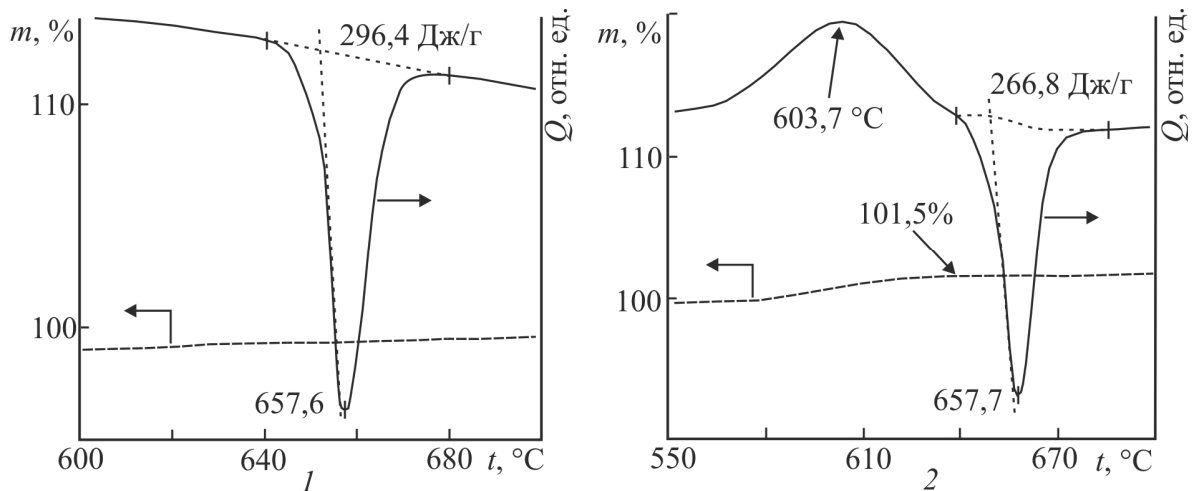


Рис. 3. ТГ- и ДТА-зависимости при нагревании грубодисперсных порошков Al: 1) АСД-1 в атмосфере аргона; 2) АСД-4 в атмосфере воздуха

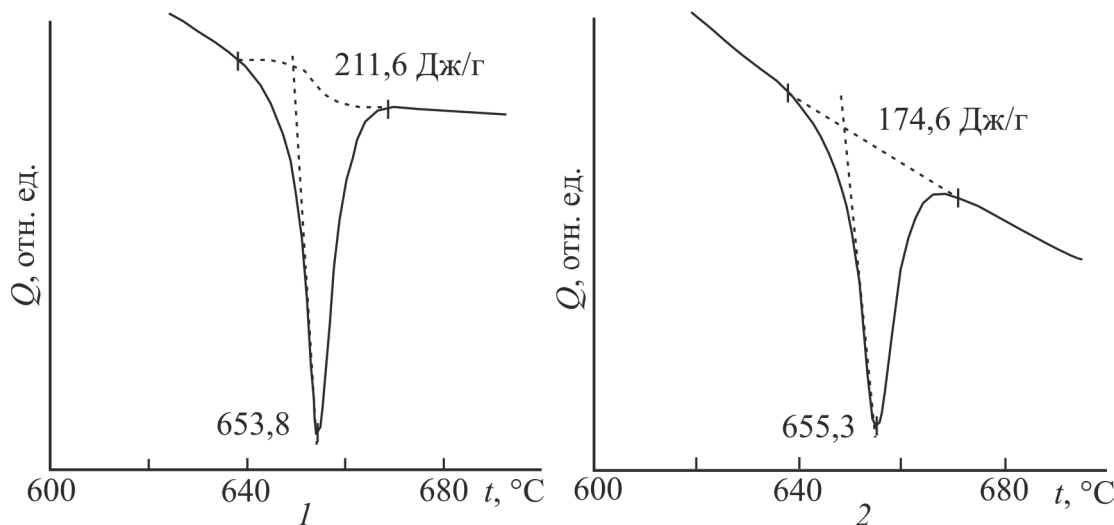


Рис. 4. ДТА-зависимости при нагревании: 1) микронной ($d=1...3$ мкм); 2) наноразмерной ($d_{ф}=0,1$ мкм) фракций электровзрывного порошка Al в атмосфере аргона

сфере Ar. Из полученных данных следует, что $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$ нанодисперсной фракции уменьшается в 2,3 раза относительно эталона, температура плавления металла уменьшается на 4...5 градусов по сравнению с массивным Al (рис. 2, 3). В широком диапазоне диаметра частиц субмикронных и нанопорошков Al предельные значения $t_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$ составляют 653 °C и 175 Дж/г, соответственно.

Таблица. Усредненные экспериментальные значения параметров процесса плавления образцов Al

Образец	Атмосфера	$\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$, Дж/г	$t_{\text{пл}}$, °C
Al компактный (99,99 %)	Воздух	396	660
АСД-1	Азот	298	658
АСД-4	Азот	281	658
Al ЭП, $d_{\text{ср}} \approx 1...3$ мкм	Аргон	240	654
Al ЭП, $d_{\text{ср}} \approx 0,12$ мкм	Аргон	175	655

Анализ экспериментальных величин температур плавления и удельных энтальпий плавления в зависимости от дисперсности образцов Al показал, что влияние размерного фактора проявляется в понижении энтальпии плавления при уменьшении размеров структурных фрагментов металла (диаметра частиц, размеров зерен), а также понижении температуры плавления (таблица). Как следует из полученных данных, особенности структуры и дисперсности не имеют определенной корреляции с величинами $t_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$. Действительно, плавление компактных образцов происходит при относительно высоких температурах, значительно превышающих температуры отпуска и рекристаллизации ($>0,3t_{\text{пл}}$), выше которых происходит отжиг дефектов структуры и быстрый рост зерен с последующим переходом наноструктурированного (субмикрокристаллического) состояния в крупнозернистое. Повидимому, установленные зависимости параметров плавления образцов Al с различной дисперсностью определяются не только размерами частиц, но в большей степени особенностями их состава.

Интерпретация экспериментально зафиксированных эффектов уменьшения параметров плавления $t_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$ порошков Al при переходе от микронного к субмикронному и нанодисперсному диапазону проведена с учетом данных по составу и структуре исследуемых образцов. Из результатов определения содержания примесей в исследуемых порошках Al следует, что предельный характер зависимости $t_{\text{пл}}$ от дисперсности (таблица) может быть объяснен присутствием в образцах примесей железа (рис. 5). Содержание Fe в порошках при переходе от АСД-1 к электровзрывным порошкам возрастает в среднем от 0,1 до 0,3 мас. %. В соответствии с диаграммой состояния Al-Fe [13] при содержании Fe в алюминии на уровне десятых долей процента образуется эвтектическая система с более низкой температурой плавления (652 °C) по сравнению с $t_{\text{пл}}$ чистого металла (рис. 5).

При большем содержании Fe, а также неравномерном его распределении в объеме алюминия в системе образуются интерметаллиды, с участием которых при относительно низких температурах могут протекать процессы формирования и распада твердых растворов, перитектоидные превращения и расслоение [13]. О преимущественном распределении примеси Fe в межкристаллитных областях свидетельствует увеличение температурного интервала процесса плавления с увеличением дисперсности образцов (рис. 2–4).

Определение влияния размерных и структурных факторов на уменьшение $\Delta H_{\text{пл}}$ и $t_{\text{пл}}$ с увеличением дисперсности образцов Al проведено с позиции изменения параметра решетки в субмикрокристаллических и наноматериалах. Расчеты параметров фазового перехода проведены с использованием уравнения Клаузиуса–Клапейрона [18]. На основе представлений об увеличении энергии межатомной связи в малых металлических частицах межатомные расстояния в них должны уменьшаться по сравнению с решеткой массивного металла, вследствие чего должно происходить уменьшение молярного объема металла V_M^* :

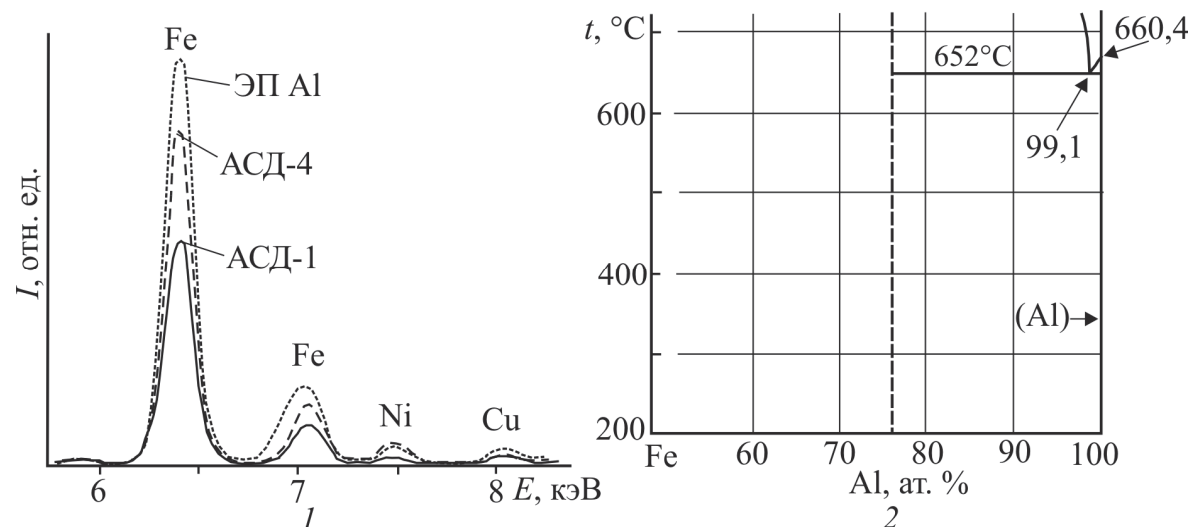


Рис. 5. Рентгенофлуоресцентные спектры (1) порошков Al и (2) фрагмент диаграммы состояния Al-Fe [13]

$$V'_M = \frac{N_A a^3}{4M(\text{Al})},$$

где a – параметр элементарной ячейки; N_A – число Авогадро; $M(\text{Al})$ – молярная масса Al.

Очевидно, что при плавлении малых частиц величина изменения объема $\Delta V'$ должна превышать таковую для металла со стандартным параметром ячейки. Исходя из этого, при условии равенства температурных коэффициентов внешнего давления dP/dT (без учета сжимаемости металла в частицах), для частиц с одинаковой массой со стандартным и уменьшенным значениями параметра решетки уравнения Клаузиуса–Клапейрона могут быть представлены следующим образом:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \Delta V}, \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H'_{\text{пл}}}{T'_{\text{пл}} \Delta V'}.$$

Из равенства этих соотношений следует:

$$\frac{\Delta H'_{\text{пл}}}{T'_{\text{пл}}} = \Delta V' \cdot \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \Delta V}. \quad (1)$$

В связи с тем, что определить степень влияния уменьшения параметра решетки на $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ в отдельности не представляется возможным, величины $\Delta H'_{\text{пл}}/T'_{\text{пл}}$ удобнее представить в процентах относительно соответствующего соотношения для металлической частицы со стандартным параметром решетки. Результаты расчета зависимости $\Delta H'_{\text{пл}}/T'_{\text{пл}} = f(\Delta a)$ по ур. (1) представлены на рис. 6.

Анализ расчетной зависимости $\Delta H'_{\text{пл}}/T'_{\text{пл}} = f(\Delta a)$ показал, что при уменьшении параметра элементарной ячейки за счет уменьшения длины межатомных связей в наночастице Al должно происходить возрастание величины $\Delta H'_{\text{пл}}/T'_{\text{пл}}$ вследствие увеличения как $\Delta H'_{\text{пл}}$ (энергия связи при уменьшении межатомного расстояния возрастает), так и $T'_{\text{пл}}$ (величина $\Delta H'_{\text{пл}}$ с уменьшением a возрастает быстрее, чем $T'_{\text{пл}}$). С учетом погрешности определения

параметра элементарной ячейки в образцах нанодисперсной фракции электровзрывных порошков Al, равной 0,01 %, погрешность расчета изменения величины $\Delta H'_{\text{пл}}/T'_{\text{пл}}$ по ур. (1) составляет 0,46 %. Необходимо отметить, что при учете сжимаемости с использованием уравнения Лапласа [18] расчеты температурных коэффициентов dP/dT приводят к значительно большему повышению величин $\Delta H'_{\text{пл}}/T'_{\text{пл}}$, чем при расчете по ур. (1).

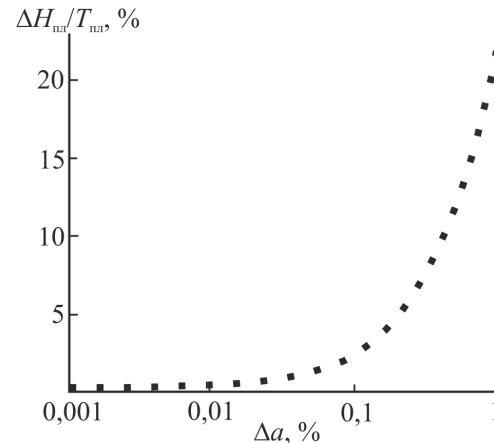


Рис. 6. Расчетная зависимость величины отношения изменения энтальпии плавления к температуре плавления $\Delta H'_{\text{пл}}/T'_{\text{пл}}$ Al от степени уменьшения параметра элементарной ячейки Δa металла

Таким образом, характер расчетной зависимости параметров процесса плавления наночастиц Al с учетом возможного размерного уменьшения периода идентичности не соответствует полученным экспериментальным данным. Очевидно, что изменение экспериментальных величин $\Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}$ (рис. 3, 4) не связано с изменением параметра решетки, поскольку наблюдаемое изменение величин $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$ с увеличением дисперсности образцов существенно превышает величину погрешности определения параметра решетки исследованных образцов.

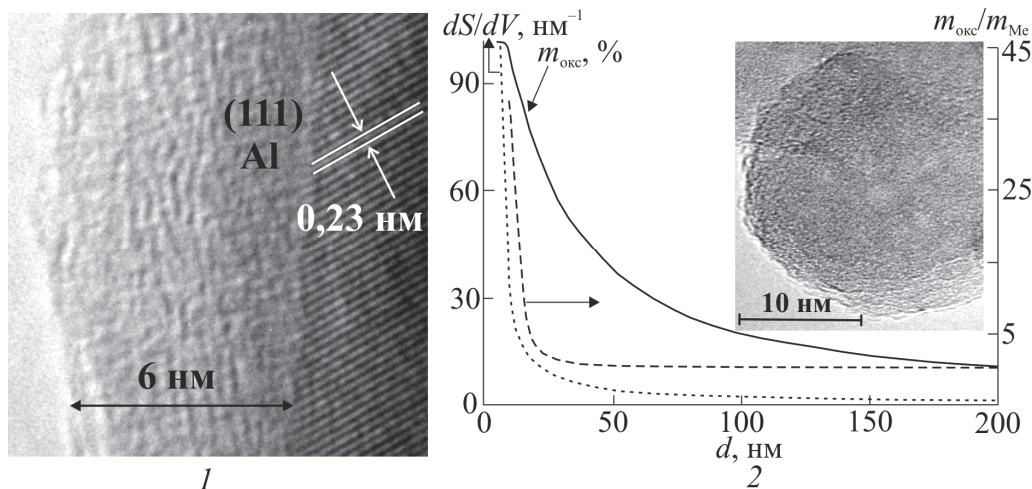


Рис. 7. Микрофотография поверхности (1) субмикронных частиц Al и (2) зависимости величин кривизны поверхности dS/dV , доли оксида $m_{\text{окс}}$ и соотношения оксид/металл $m_{\text{окс}}/m_{\text{Me}}$ от диаметра частиц Al (на врезке – микрофотография частицы Al_2O_3 , образующейся при полном окислении наночастицы Al минимального критического диаметра в условиях пассивирования)

С целью определения влияния толщины поверхностного оксидно-гидроксидного слоя на параметры плавления частиц Al различного размерного диапазона были проведены измерения толщины оксидного слоя с использованием данных ПЭМВР. Анализ расчетных геометрических и массовых соотношений металлической и оксидной составляющих частиц позволил установить зависимость содержания окисленной составляющей от диаметра частиц Al электровзрывных порошков. На рис. 7 приведены зависимости масс фаз, составляющих частицы электровзрывных порошков субмикронного и нанодисперсного размерного диапазонов, а также величины кривизны поверхности раздела оксид/металл $dS/dV=1/r$ от диаметра частиц. Анализ приведенных зависимостей показал, что особенностью частиц нанодисперсного диапазона является экспоненциальный рост величин $m_{\text{окс}}/m_{\text{мет}}=f(d)$ в области $d<50$ нм, связанный с возрастанием вклада окисленной составляющей на соотношение масс фаз. Такой характер зависимости $m_{\text{окс}}/m_{\text{мет}}=f(d)$ при близких значениях толщины поверхностного оксидного слоя частиц указанного размерного диапазона обуславливает существование предельного минимального диаметра наночастиц (30...50 нм), которые содержат металлическую составляющую в виде ядра частиц. Частицы меньшего диаметра при контакте с кислородсодержащей атмосферой окисляются полностью (рис. 7).

Из результатов термического анализа и электронно-микроскопических данных следует, что экспериментальная зависимость $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$ от размеров частиц Al должна соответствовать содержанию металлической составляющей наночастиц. Если учитывать наличие тонких поверхностных оксидных пленок (рис. 8), то для частиц Al с $d<300$ нм доля металла в составе частиц по отношению к оксиду начинает значительно снижаться, что приводит к уменьшению $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$. Экспериментально зафиксированные значения $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{уд}}$ порядка 175 Дж/г (рис. 4) для нанодисперсной фракции ЭП Al с $d_{\text{ср}} \approx 120$ нм при толщине оксидного слоя 5...6 нм хорошо согласуются с расчетными величинами (рис. 7, 8).

Выводы

1. Увеличение дисперсности образцов Al при переходе от массивного металла к микронным (АСД-1, АСД-4), субмикронным и нанопорошкам ($d_{\text{ср}}=120$ нм) проявляется в понижении температуры плавления на 6 градусов и умень-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garcia-Morales V., Cervera J., Manzanares J.A. Nanothermodynamics // Handbook of Nanophysics: Principles and Methods. V. 1. Ed. K. Sattler. – NY: Taylor & Francis, 2010. – P. 15–1–15–22.
2. Wautelet M., Shirinyan A.S. Thermodynamics: nano vs. macro // Pure Appl. Chem. – 2009. – V. 81. – № 10. – P. 1921–1930.
3. Luo W., Su K., Li K., Li Q. Connection between nanostructured materials' size-dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials // Solid State Commun. – 2011. – V. 151. – № 3. – P. 229–233.

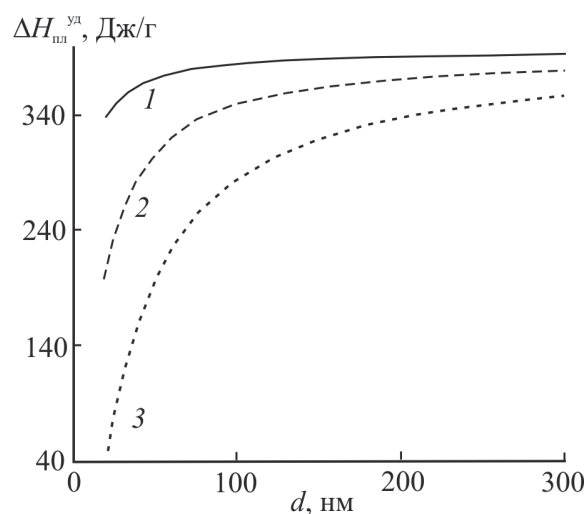


Рис. 8. Расчетные зависимости изменения удельной энтальпии плавления частиц Al от их диаметра при толщине оксидной оболочки: 1) 0,5; 2) 3; 3) 5 нм

шению удельной энтальпии плавления на 55 % от соответствующих величин для массивного металла.

2. На основании данных элементного анализа образцов Al с различной дисперсностью показано, что при переходе от микронных к субмикронным порошкам происходит увеличение содержания примеси железа в образцах от 0,1 до 0,3 мас. %. Примеси железа образуют с Al эвтектику с пониженной, по сравнению с чистым металлом, температурой плавления, что обуславливает экспериментально зафиксированный эффект понижения температуры плавления субмикронных и нанопорошков Al.
3. С использованием данных термического анализа, просвечивающей электронной микроскопии и расчетов на основе уравнения Клаузиуса–Клапейрона показано, что уменьшение экспериментальных величин удельной энтальпии плавления субмикронных и нанопорошков Al не связано с размерными и структурными факторами и определяется существенным уменьшением доли металла и возрастанием доли окисленной составляющей в составе поверхностных оксидно-гидроксидных пленок при уменьшении диаметра частиц Al в диапазоне $d<300$ нм.
4. Buffat Ph., Borel P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A. – 1976. – V. 13. – № 6. – P. 2287–2298.
5. Young N.P., van Huis M.A., Zandbergen H.W., et al. Transformations of gold nanoparticles investigated using variable temperature high-resolution transmission electron microscopy // Ultramicroscopy. – 2010. – V. 110. – № 5. – P. 506–516.
6. Sun J., Simon S.L. The melting behavior of aluminum nanoparticles // Therm. Acta. – 2007. – V. 463. – № 1–2. – P. 32–40.
7. Mu J., Zhu Z.W., Zhang H.F., et al. Size dependent melting behaviors of nanocrystalline in particles embedded in amorphous matrix // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 111. – № 4. – P. 043515 (1–4).

8. Lopeandia A.F., Rodr'iguez-Viejo J. Size-dependent melting and supercooling of Ge nanoparticles embedded in a SiO₂ thin film // *Therm. Acta.* – 2007. – V. 461. – № 1–2. – P. 82–87.
9. Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q. Size-dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2010. – V. 20. – № 2. – P. 248–253.
10. Jiang H., Moon K., Dong H., et al. Size-dependent melting properties of tin nanoparticles // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 429. – № 4–6. – P. 492–496.
11. Богатыренко С.И., Гладких Н.Т., Крыштал А.П. Понижение температуры плавления с уменьшением толщины пленок Bi, In, Pb и Sn в Al-матрице // *ФИП.* – 2003. – Т. 1. – № 1. – С. 82–88.
12. Yeshchenko O.A., Dmytruk I.M., Alexeenko A.A., Dmytruk A.M. Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – № 8. – P. 085434 (1–6).
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т.: Т. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т.: Т. 2 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т.: Т. 3. Кн. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
16. Alexander M. R., Thompson G.E., Beamson G. Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using X-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level // *Surf. Interface Anal.* – 2000. – V. 29. – № 7. – P. 468–477.
17. Волкова Г.И., Иванов В.Г., Кухаренко О.А. Влияние условий синтеза на структуру и свойства ультрадисперсных оксидов алюминия // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2005. – Т. 13. – № 3. – С. 427–432.
18. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

Поступила 15.09.2013 г.

UDC 546.62:544.77:536.4.032.2

MELTING PARAMETERS OF ALUMINUM POWDERS WITH DIFFERENT DISPERSITY

A.V. Korshunov

Tomsk Polytechnic University

Using the differential thermal analysis the author has studied the melting parameters (heat of fusion, melting point) of Al powders with different dispersity. It was shown that while reducing Al particle size from micron (coarse industrial powders ASD-1, ASD-4) to submicron and nanosized range (electro-explosive powders, $d_{av}=120$ nm) the melting point value decreases by six degrees and heat of fusion decreases by 55 % relative to bulk aluminum. Based on the data on the composition and structure of the samples tested it has been ascertained that melting point fall is caused by formation of eutectic system Al-Fe with iron impurities (0,1...0,3 wt. %). The decrease of specific heat of fusion at growth of Al powder dispersity is conditioned by reduction of metal component in submicron and nanoparticles owing to the influence of surface oxide-hydroxide films.

Key words:

Aluminum, submicron- and nanoparticles, differential thermal analysis, melting, heat of fusion, melting point.

REFERENCES

1. Garcia-Morales V., Cervera J., Manzanares J.A. Nanothermodynamics. *Handbook of Nanophysics: Principles and Methods. V. 1.* New York, Taylor & Francis, 2010. pp. 15–1–15–22.
2. Wautelet M., Shirinyan A.S. Thermodynamics: nano vs. macro. *Pure Appl. Chem.*, 2009. 81, 10, pp. 1921–1930.
3. Luo W., Su K., Li K., Li Q. Connection between nanostructured materials' size-dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials. *Solid State Commun.*, 2011. 151, 3, pp. 229–233.
4. Buffat Ph., Borel P. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A.*, 1976. 13, 6, pp. 2287–2298.
5. Young N.P., van Huis M.A., Zandbergen H.W. Transformations of gold nanoparticles investigated using variable temperature high-resolution transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 2010. 110, 5, pp. 506–516.
6. Sun J., Simon S.L. The melting behavior of aluminum nanoparticles. *Therm. Acta.*, 2007. 463, 1–2, pp. 32–40.
7. Mu J., Zhu Z.W., Zhang H.F. Size dependent melting behaviors of nanocrystalline in particles embedded in amorphous matrix. *J. Appl. Phys.*, 2012. 111, 4, pp. 043515 (1–4).
8. Lopeandia A.F., Rodr'iguez-Viejo J. Size-dependent melting and supercooling of Ge nanoparticles embedded in a SiO₂ thin film. *Therm. Acta.*, 2007. 461, 1–2, pp. 82–87.
9. Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q. Size-dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2010. 20, 2, pp. 248–253.
10. Jiang H., Moon K., Dong H. Size-dependent melting properties of tin nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, 2006. 429, 4–6, pp. 492–496.
11. Bogatyrenko S.I., Gladkikh N.T., Kryshchal A.P. *FIP*, 2003. 1, 1, pp. 82–88.
12. Yeshchenko O.A., Dmytruk I.M., Alexeenko A.A., Dmytruk A.M. Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 2007. 75, 8, pp. 085434 (1–6).
13. Lyakishev N.P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem* (Phase diagrams of binary metal systems). Moscow, Mashinostroeniye, 1996. 1, 992 p.
14. Lyakishev N.P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem* (Phase diagrams of binary metal systems). Moscow, Mashinostroeniye, 1997. 2, 1024 p.
15. Lyakishev N.P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem* (Phase diagrams of binary metal systems). Moscow, Mashinostroeniye, 2001. 3, 872 p.
16. Alexander M. R., Thompson G.E., Beamson G. Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using X-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level. *Surf. Interface Anal.*, 2000. 29, 7, pp. 468–477.
17. Volkova G.I., Ivanov V.G., Kukharens O.A. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2005. 13, 3, pp. 427–432.
18. Grigoryev I.S., Meylikhov E.Z. *Fizicheskiye velichiny* (Physical values). Moscow, Energoatomizdat, 1991. 1232 p.

УДК 519.711.3

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

В.Г. Бондалетов, А.А. Ляпков, Е.И. Мельник, Г.В. Борисов

Томский политехнический университет

E-mail: alexdes@tpu.ru

На основании математической модели полимеризации дициклопентадиена предложена математическая модель реактора-полимеризатора. Смоделирован реактор для производства полидициклопентадиена, работающий в адиабатическом и изотермическом тепловых режимах. Определена максимально допустимая концентрация мономера в растворе толуола. Показано, что продукты реакции полимеризации в разных реакторах имеют одинаковую молекулярную массу и различное молекулярно-массовое распределение.

Ключевые слова:

Полидициклопентадиен, адиабатический реактор, математическое моделирование, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение.

Решение проблемы утилизации побочных продуктов производств низших олефинов (этилена и пропилена), образующихся при пиролизе различного углеводородного сырья, является важной инженерно-экономической задачей при организации эффективного производства. Основным побочным продуктом, получающимся при пиролизе бензина, являются жидкие продукты пиролиза, содержащие в своем составе ценные продукты [1].

Один из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза – дициклопентадиен, содержание которого в различных фракциях может достигать 50 %. Полимер, получаемый на основе дициклопентадиена, является хорошим конструкционным пластиком, однако единственным способом получения изделий из этого вещества является реакционно-инжекционное формование [2].

Альтернативной технологией получения полидициклопентадиена является полимеризация его под действием каталитической системы $AlEt_2Cl-TiCl_4$ в трубчатом реакторе вытеснения. При этом процесс полимеризации протекает по катионному механизму с раскрытием одной из двойных связей в кольцах дициклопентадиена и сопровождается образованием полимера линейного строения, способного к однократной переработке, так как сшивка и структурирование полимерных цепей в этом случае эффективно протекает при температурах выше 100...120 °C [3].

Реактор вытеснения рассматривают как модель идеального вытеснения. Условие идеальности такого аппарата состоит в том, что каждый элемент реакционной массы в данном поперечном сечении движется вдоль оси потока с одинаковой линейной скоростью (поршневой режим). Режим течения, близкий к идеальному вытеснению, имеет место в длинных трубах постоянного поперечного сечения при значениях критерия Рейнольдса, характерных для развитой турбулентности [4]. При этом отношение длины трубы к ее эквивалентному диаметру должно быть больше 20.

Характерным представителем такого типа реакторов является трубчатый реактор (рис. 1).

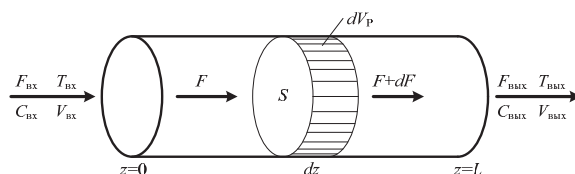


Рис. 1. Материальный баланс трубчатого реактора: z – координата длины; L – длина реактора

Полное математическое описание процесса представляется покомпонентным материальным балансом и тепловым балансом элементарной ячейки dV_p для малого промежутка времени $d\tau$, так как параметры потока меняются по длине аппарата и во времени.

Конечный вид уравнения материального баланса реактора идеального вытеснения для вещества в размерности (моль/(л·с)) будет иметь вид:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{dF}{dV_p} + r,$$

где r – скорость изменения концентрации вещества в результате химического превращения, моль/(л·с); $F=VC=vSC$ – мольный поток вещества, моль/с; V – объемный расход потока, м³/с; C – концентрация вещества, моль/л; v – линейная скорость потока, м/с; S – площадь поперечного сечения реактора, м².

Решением этого уравнения является функция $C=f(V_p, \tau)$.

В случае стационарного режима работы $\frac{dC}{d\tau} = 0$

и уравнение материального баланса упрощается до

$$\frac{dF}{dV_p} = r. \text{ Решением его будет функция } C=f(V_p).$$

При $V_p=\text{const}$ (мономолекулярная реакция) и $T_{\text{вх}}=T_{\text{вых}}$:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dF}{dV_p} &= \frac{d(USC)}{d(Sz)} = U \frac{dC}{dz} \\ \frac{dC}{d\tau} &= -U \frac{dC}{dz} + r \end{aligned} \right\}.$$

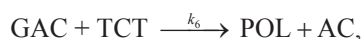
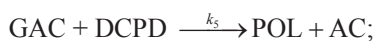
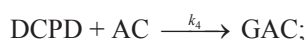
Решение этой системы уравнений – функция $C=f(z, \tau)$.

В случае стационарного режима $\frac{dC}{d\tau} = 0$ и $d\tau = \frac{dl}{U} = \frac{dV_p}{V}$ (при постоянных U и V по длине реактора) $\frac{dC}{dz} = \frac{r}{U}$ и $C=f(z)$ или $\frac{dC}{d\tau} = r$ и $C=f(\tau)$. В этих уравнениях l – длина реакционной зоны, м.

Результаты и их обсуждение

Исходя из кинетических данных, полученных для изучаемой системы (дициклопентадиен– AlEt_2Cl – TiCl_4 –толуол) [5], составили математическую модель полимеризации, которая включает стадии равновесного образования комплексов каталитической системы, активной частицы, а также роста и обрыва цепи.

Стадия роста цепи заключается в последовательном присоединении молекулы мономера к активному центру, представляющему собой сольватно-разделенную ионную пару. Образование полимера происходит путем переноса цепи на мономер или катализатор:



где DCPD – мономер, дициклопентадиен; TCT – тетрагидротитан; DEAN – диэтилалюминийхлорид; КОМП – сольватированная молекула катализатора, включая ценовые комплексы тетрагидротитана; АС – первоначальный активный центр; ГАС – растущие активные центры; POL – полимер, полидициклопентадиен.

Математическая модель была использована для проверки кинетической схемы реакции путем сравнения экспериментальных результатов с теоретическими, полученными расчетным путем. Решение обратной кинетической задачи позволило из данных кинетического эксперимента найти недостающие параметры кинетической модели и уточнить значения параметров, полученных экспериментальным путем.

Для моделирования нами был выбран реактор идеального вытеснения, который неотягощен продольным и обратным перемешиванием. Для такой модели несложно составить математическое описание, которое в общем случае должно включать в себя уравнения материального и теплового балансов, а также граничные условия, налагаемые на модель из практических соображений. Ограничение роста цепи проводили путем добавления дезактиватора компонентов каталитической системы –

оксида пропилена, при раскрытии оксидного цикла которого протекают реакции дезактивации кислот Льюиса с образованием алкоксидов титана и алюминия, неактивных в катионной полимеризации.

Температура, достигаемая в адиабатическом реакторе вытеснения, определяется концентрацией дициклопентадиена в растворе толуола. Выбор правильной концентрации мономера, при которой максимальная температура в реакторе составит 60°C , является необходимым условием для определения оптимальных значений расхода раствора мономера и диаметра реактора, поскольку при температурах выше 60°C образующийся полимер начинает сшиваться, что ухудшает растворимость продукта в ароматических и хлорированных растворителях. Кроме того, при повышенных температурах образуется большое количество коротких полимерных цепей, что приводит к общему снижению молекулярной массы образующихся продуктов, а также к расширению молекулярно-массового распределения.

В качестве растворителя использовали толуол. Концентрация мономера составляла 1530 моль/м^3 , а каталитического комплекса – $8,9 \text{ моль/м}^3$. Расход мономера в реактор рассчитывали исходя из данных, полученных с производства «ЭП-300» (Производство мономеров ООО «Томскнефтехим»), учитывая, что его содержание во фракции C_9 составляет $16,6 \%$.

Математическое описание реактора состоит из уравнения материального баланса по мономеру

$$U \frac{dC_M}{d\tau} = -k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} C_M$$

и уравнения теплового баланса

$$U \frac{dT}{d\tau} = \frac{\Delta H_p}{\bar{c}_p} k_{0p} e^{-\frac{E_{Ap}}{RT}} C_M + \frac{\Delta H_c}{\bar{c}_p} k_{0c} e^{-\frac{E_{Ac}}{RT}} C_K.$$

Поскольку при составлении математического описания реактора идеального вытеснения применяют систему координат, движущуюся с потоком ($U=\text{const}$), можно записать

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_M}{d\tau} &= -k_{0p} e^{-\frac{E_{Ap}}{RT}} C_M \\ \frac{dT}{d\tau} &= \frac{\Delta H_p}{\bar{c}_p} k_{0p} e^{-\frac{E_{Ap}}{T}} C_M + \frac{\Delta H_c}{\bar{c}_p} k_{0c} e^{-\frac{E_{Ac}}{RT}} C_K \end{aligned} \right\}.$$

Для изотермического реактора $T=\text{const}$.

Данную систему обыкновенных дифференциальных уравнений решали для различных начальных условий (расход мономера и диаметр реактора). Для трех значений V и четырех значений D результаты моделирования представлены на рис. 2.

Режим течения, близкий к идеальному вытеснению, имеет место в длинных трубах постоянного поперечного сечения при значениях критерия Рейнольдса, характерных для развитой турбулент-

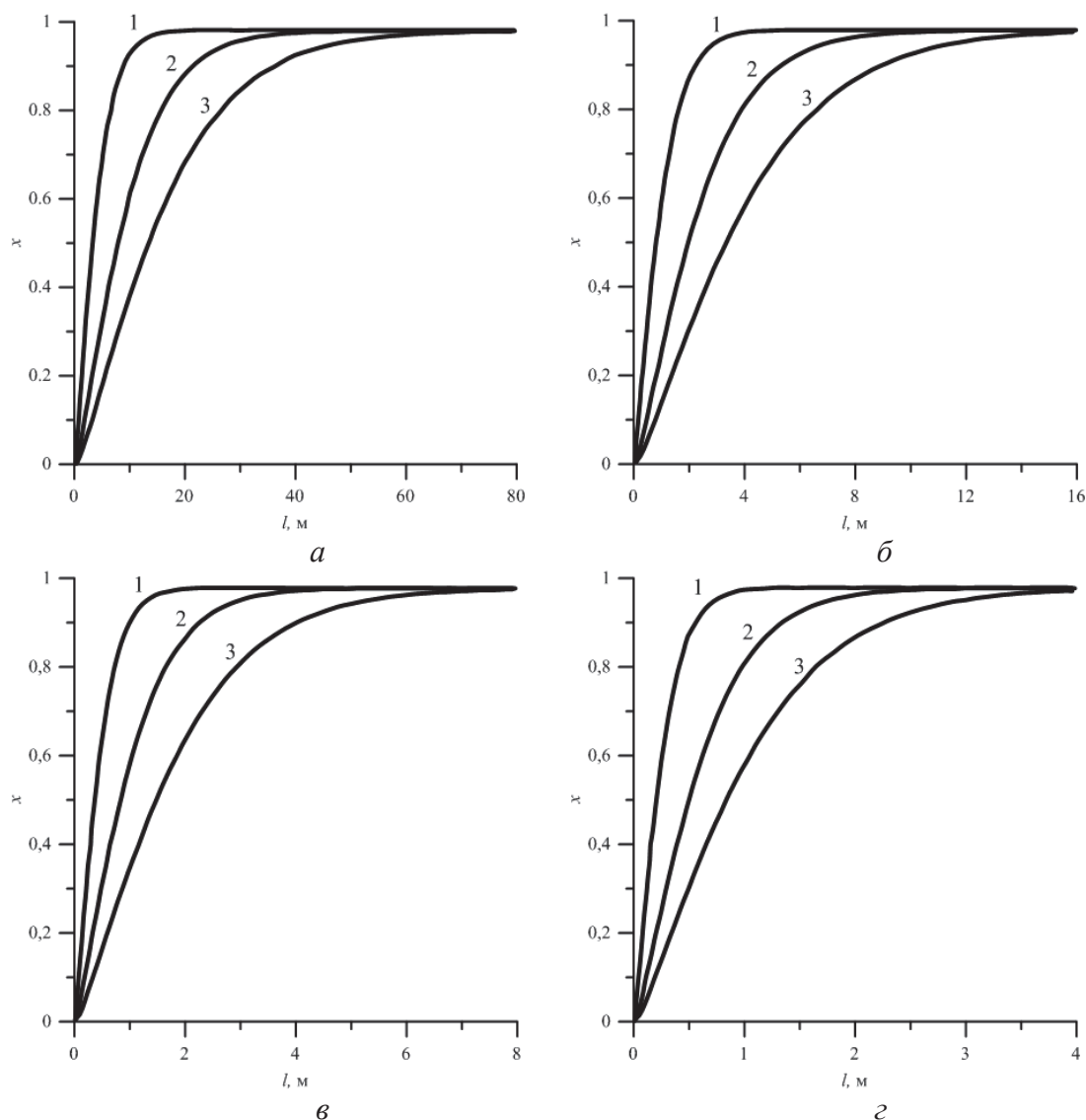


Рис. 2. Результаты моделирования степени превращения в полимеризации дидициклопентадиена при концентрации мономера 1530 моль/м^3 под действием каталитической системы $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$ (1:1 моль, 2,0 мас. %) при расходе: 1) 4,1; 2) 6,1; 3) $8,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ для изотермического реактора диаметром: а) 0,05; б) 0,1; в) 0,15; г) 0,2 м

ности. При этом отношение длины трубы к ее эквивалентному диаметру должно быть больше 20. Из рис. 2 следует, что оптимальным расходом для реакторов различного диаметра является $4,1 \text{ м}^3/\text{с}$, так как при этом значении наиболее быстро достигается максимальная мольная доля полимера, однако, учитывая критерий Рейнольдса, только расход $6,1 \text{ м}^3/\text{с}$ обеспечивает адекватное решение задачи для всех значений диаметра аппарата.

При одинаковых значениях расхода мономера и длины реактора, учитывая необходимый критерий, максимальная мольная доля полимера достигается в аппарате диаметром 0,2 м (рис. 3).

Важным условием для проведения полимеризации является расчет места ввода катализатора в реактор. В адиабатическом реакторе диаметром 0,1 м место ввода катализатора расположено на расстоянии 0,21 м от впрыска мономера и AlEt_2Cl ,

так как максимальная концентрация каталитического комплекса образуется через 1,5 с после начала процесса (рис. 4).

Проведен анализ молекулярной массы полученного полимера и молекулярно-массового распределения, которые находятся в прямой зависимости от скорости образования активных центров, возникающих под действием каталитического комплекса, и достижения системой стационарного состояния.

Анализ математической модели показал, что в изотермическом реакторе стационарное состояние достигается быстрее, чем в адиабатическом при равных концентрациях мономера и объемном расходе раствора (рис. 4), следовательно, молекулярно-массовое распределение полученного полимера в этом реакторе будет уже, в то время как средняя молекулярная масса полимера в обоих аппаратах будет одинаковой.

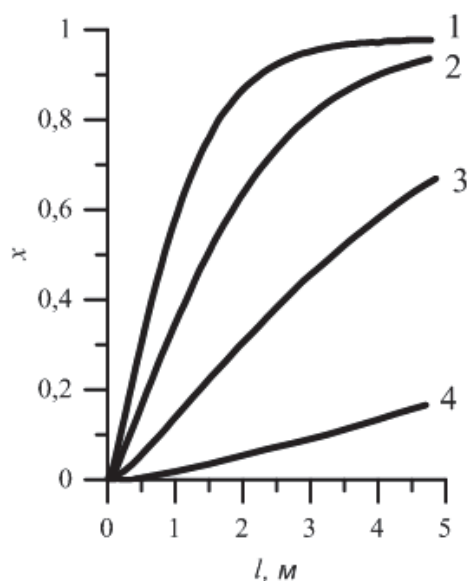


Рис. 3. Результаты моделирования полимеризации дициклопентадиена в изотермическом реакторе под действием каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$ при расходе мономера $6,1 \text{ м}^3/\text{с}$ и диаметре реактора: 1) 0,2; 2) 0,15; 3) 0,1; 4) 0,05 м

Выводы

Предложена математическая модель изотермического реактора вытеснения для проведения растворной полимеризации дициклопентадиена в толуоле под влиянием каталитической системы $\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (1:1 моль, 2,0 мас. %).

Смоделированный изотермический реактор полимеризации дициклопентадиена при достижении максимальной степени превращения имеет диаметр 0,2 м и длину 4,8 м. При этом оптимальными параметрами являются расход раствора мономера

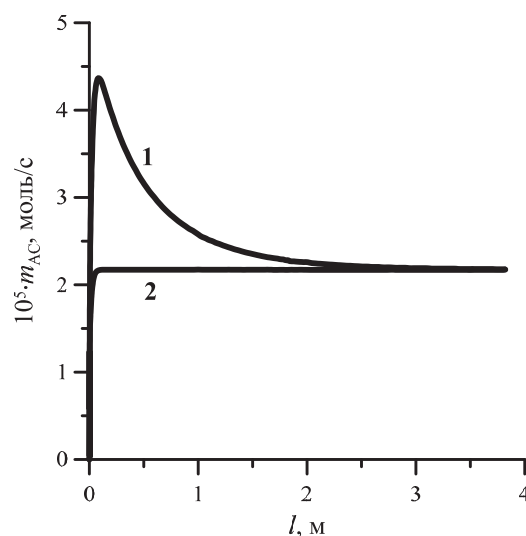


Рис. 4. Кинетическая кривая образования первоначальных активных центров в адиабатическом (1) и изотермическом (2) реакторах диаметром 0,2 м, расходе раствора мономера $6,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ при полимеризации ДЦПД концентрацией $1530 \text{ моль}/\text{м}^3$ под действием каталитической системы $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$ (1:1 моль, 2,0 мас. %)

$6,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ и концентрация дициклопентадиена $1530 \text{ моль}/\text{м}^3$, при которых достигается максимальная степень превращения.

Полученные данные могут быть использованы при математическом моделировании и расчете кинетических параметров олигомеризации различных фракций жидких продуктов пиролиза, содержащих дициклопентадиен, а также для разработки технологических процессов получения полидициклопентадиена и нефтеполимерных смол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Vervacke D. An introduction to PDCPD. – Waarschoot: Product Rescue, 2008. – 129 p.
3. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Процессы окисления и структурирования олигомеров на основе дициклопентадиена // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 101–105.
4. Царева З.М., Товажнянский Л.Л., Орлова Е.И. Основы теории химических реакторов. – Харьков: Изд-во ХГПУ, 1997. – 624 с.
5. Ионова Е.И. Олигомеризация непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2012. – 126 с.

Поступила 19.09.2013 г.

UDC 519.711.3

MATHEMATICAL MODELING OF THE REACTION SYSTEM OF DICYCLOPENTADIENE POLYMERIZATION

V.G. Bondaletov, A.A. Lyapkov, E.I. Melnik, G.V. Borisov

Tomsk Polytechnic University

Based on the mathematical model of dicyclopentadiene polymerization the authors have proposed the mathematical model of the polymerization reactor. The reactor for producing polydicyclopentadiene was designed. It is operated in adiabatic and isothermal temperature conditions. The maximum permissible monomer concentration in toluene solution was determined. It was shown that the polymerization products in different reactors have the same molecular mass and different molecular weight distribution.

Key words:

Polydicyclopentadiene, isothermic reactor, mathematic modeling, molecular mass, molecular weight distribution.

REFERENCES

1. Dumskiy Yu.V., No B.I., Butov G.M. *Khimiya i tekhnologiya nef-tepolimernykh smol* (Chemistry and technology of polymeric petroleum resin). Moscow, Khimiya, 1999. 312 p.
2. Vervacke D. *An introduction to PDCPD*. Waarschoot, Product Rescue, 2008. 129 p.
3. Ionova E.I., Lyapkov A.A., Bondaletov V.G. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2011. 318, 3, pp. 101–105.
4. Tsareva Z.M., Tovazhnyanskiy L.L., Orlova E.I. *Osnovy teorii khimicheskikh reaktorov* (Foundation of chemical reactor theory). Har'kov, HGPU, 1997. 624 p.
5. Ionova E.I. Oligomerizatsiya nepredelnykh komponentov zhid-kikh produktov piroliza pod deystviem kataliticheskoy sistemy $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$ (Oligomerization of unsaturated components of liquid pyrolysis products under the effect of $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$ catalytic system). *Dissertatsiya kandidata khimicheskikh nauk*. Tomsk, 2012. 126 p.

УДК 667.6

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЦИКЛО-, ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

A.A. Мананкова, Е.И. Задорожная, Н.В. Власова

Томский политехнический университет

E-mail: nadezhda_hope89@mail.ru

Работа посвящена качественной переработке побочных жидких продуктов пиролиза путем их полимеризации с образованием нефтеполимерных смол. В качестве исходного сырья использовали цикло-, дициклопентадиенсодержащие фракции жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина. Был проведен синтез нефтеполимерных смол с использованием каталитического комплекса на основе моноалкокситрихлорида титана $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}_3$ и диэтилалюминийхлорида $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Моноалкокситрихлорид титана получали взаимодействием TiCl_4 и изопропилового спирта при мольном соотношении 1:1. Установлено, что использование данного каталитического комплекса позволяет получать нефтеполимерные смолы с улучшенными физико-химическими характеристиками. Исследованы свойства пленок на основе синтезированных нефтеполимерных смол, а также эксплуатационные характеристики пигментированных и масляно-смоляных покрытий. Показана возможность использования полученных пленкообразующих в лакокрасочной промышленности как самостоятельно, так и в различных композициях.

Ключевые слова:

Жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, пленкообразующие, переработка побочных продуктов, дициклопентадиеновая фракция, композиции, лакокрасочный материал.

Нефтеполимерные смолы (НПС) – низкомолекулярные полимерные продукты, которые образуются в результате полимеризации непредельных соединений при качественной переработке жидких продуктов пиролиза с температурой кипения 30...200 °С (фракция C_5-C_9). НПС применяются в лакокрасочной, мебельной, целлюлозно-бумажной, резинотехнической промышленности, в производстве печатных красок, искусственных кож, антикоррозийных и защитных покрытий, в строительстве и различных композициях.

Так, в работе [1] получена композиция гидрофобизирующего состава, содержащая водную эмульсию НПС в органическом растворителе и анионоактивное поверхностно-активное вещество, в качестве разбавителя воду, а также дополнительно водную дисперсию нефтяного парафина. Данная композиция обладает хорошими гидрофобными свойствами и используется для получения водоотталкивающих покрытий на керамических материалах, например кирпичач.

Особый практический интерес представляет применение НПС для сокращения расхода дорогих и дефицитных продуктов природного происхождения: растительных масел (в лакокрасочных материалах), канифоли (в производстве бумаги) [2]. Замена растительных масел синтетическими смолами позволяет сократить время высыхания покрытий и улучшить их эксплуатационно-механические характеристики. Композиции на основе НПС широко применяются в производстве лаков, эмалей, грунтовок и других лакокрасочных материалов, используемых в качестве защитных, декоративных, электроизоляционных покрытий. Так, масляно-смоляная композиция, включающая окисленное подсолнечное масло, НПС, полученную полимеризацией непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина с пределами выкипания 130...190 °С (30...40 мас. %), и органический растворитель, предложена для получения олиф, лаков и красок [3].

Влагостойкие покрытия на основе комбинированной олифы, представляющей собой 60 % раствор в керосиновой фракции НПС с температурой размягчения 72...90 °С (54 мас. %), окисленную смесь растительного масла, содержащую парафин, растворитель нефрас, сиккатив, используют для пропитки дерева, штукатурки бетона перед покраской [4].

Производство олифы, полученной последовательным введением НПС на основе стирола и соединений C_8-C_9 пиролизной фракции, взятых в весовом отношении (5–50):1, в техническое масло при нагревании, и добавлением в охлажденную реакционную смесь сиккатива и растворителя, позволяет снизить себестоимость с сохранением на высоком уровне ее рабочих характеристик [5].

В настоящей работе в качестве исходного сырья для синтеза НПС использовали дициклопентадиеновую фракцию (ДЦПДФ) жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим». Состав фракции, исследованный с помощью газожидкостной хроматографии, представлен в табл. 1. Перед полимеризацией ДЦПДФ проводят очистку фракции от смолистых соединений и продуктов окисления методом простой дистилляции. При этом происходит разложение дициклопентадиена (ДЦПД), входящего в состав фракции, с образованием реакционноспособного цикlopentadiена (ЦПД) (рис. 1).

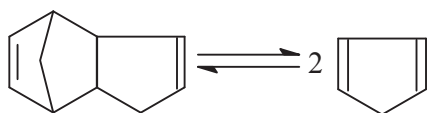


Рис. 1. Деполимеризация ДЦПД

В результате получали подготовленную к полимеризации фракцию с повышенным содержанием ЦПД, так называемую цикlopentadiеновую фракцию (ЦПДФ). Ранее установлено [6], что при полимеризации непредельных компонентов ЦПДФ образуются смолы с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Таблица 1. Состав ДЦПДФ

Компоненты	%
Бензол	5,0
Толуол	7,8
Этилбензол	0,7
м-, п-Ксилолы	0,9
Стирол	1,0
α-Метилстирол	1,0
Дициклопентадиен	55,8
Инден	17,2
Неароматические C_6-C_8	3,3
Неидентифицированные ароматические	4,8
Неидентифицированные	2,5
Всего	100,0

Наличие ЦПД обуславливает высокую активность фракции. Это создает определенные трудности при выборе катализатора. Использование $TiCl_4$ в качестве катализатора олигомеризации ЦПДФ даже при пониженных температурах приводит к быстрому гелеобразованию и получению нерастворимых продуктов. Поэтому в качестве катализатора олигомеризации непредельных компонентов фракции использовали каталитический комплекс на основе моноалкокситрихлорида титана $Ti(OC_3H_7)_3Cl_3$ и диэтилалюминийхлорида $Al(C_2H_5)_2Cl$ при мольном соотношении компонентов 1:(0–2). Моноалкокситрихлорид титана получали взаимодействием $TiCl_4$ и изопропилового спирта при мольном соотношении 1:1. Замена атомов хлора на алкоксигруппы приводит к понижению активности титанорганического соединения, но моноалкоксипроизводные, используемые в качестве катализаторов олигомеризации реакционноспособной фракции, позволяют получать НПС с удовлетворительным выходом и улучшенными характеристиками [7].

Процесс проводили при температурах 20, 40, 60, 80 °С в течение 60 минут в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. В результате были получены НПС, характеристики которых представлены в табл. 2.

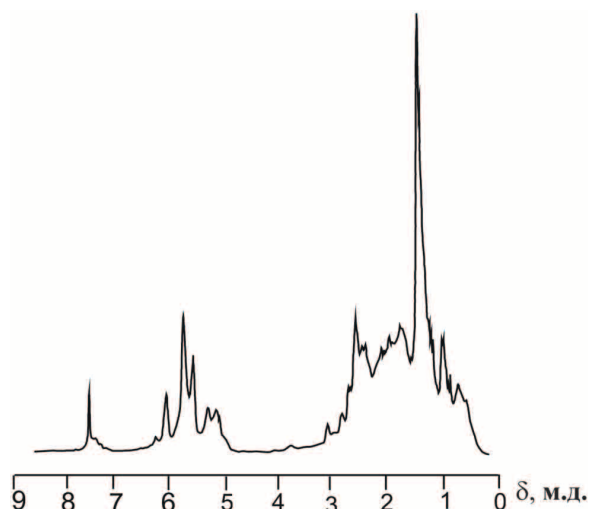
Из табл. 2 видно, что наибольший выход светлых НПС получается при соотношении $Ti(OC_3H_7)_3Cl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$ 1:1, и для дальнейшей работы взята смола, синтезированная при 60 °С.

Данная НПС_{ЦПДФ} была исследована с помощью ЯМР 1H – спектроскопии, спектр которой представлен на рис. 2.

НПС_{ЦПДФ} представляют собой олигомеры с содержанием oleфиновых протонов около 20 %. Для этих смол данное значение является повышенным и хорошо согласуется с высокими значениями бромного числа. Наличие интенсивного сигнала мостиковых протонов структур 1-метилнорборнена и норборнана в диапазоне химических сдвигов 2,0–3,6 м.д. указывает на наличие сополимеров на основе ДЦПД в составе НПС.

Таблица 2. Физико-химические свойства НПС_{цпдф}

Условия синтеза		Выход, %	Цвет 30 % раствора НПС, мг I ₂ /100 мл KI	Бромное число, Br ₂ /100 г НПС	Температура размягчения по КИШ, °С	Молекулярная масса, у.е.
Молярное соотношение Ti(OC ₃ H ₇)Cl ₃ –Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	Температура, °С					
1:0	20	13	40	155	110	410
	40	16	50	157	110	415
	60	19	70	161	115	425
	80	20	80	165	115	437
1:0,5	20	22	10	168	110	443
	40	30	15	163	112	430
	60	34	20	160	115	425
	80	35	20	165	110	415
1:1	20	27	10	155	115	420
	40	35	15	148	110	427
	60	45	20	150	118	430
	80	50	25	152	108	438
1:1,5	20	18	160	153	110	420
	40	23	200	151	112	421
	60	28	250	145	110	427
	80	32	250	148	118	430
1:2	20	31	300	130	115	422
	40	33	400	136	121	436
	60	38	530	132	118	440
	80	44	580	140	120	435

**Рис. 2.** ЯМР-1H – спектр НПС_{цпдф}, 1 % Ti(OC₃H₇)Cl₃–Al(C₂H₅)₂Cl (1:1 моль), 60 °С

Непосредственно из реакционных растворов (без выделения смолы), полученных с использованием каталитической системы Ti(OC₃H₇)Cl₃–Al(C₂H₅)₂Cl при соотношении 1:1, были получены покрытия методом налива на стальные, стеклянные и алюминиевые пластины по ГОСТ 8832-76 и исследованы следующие характеристики: время высыхания «от пыли», внешний вид пленок, адгезия к стеклу и стали, прочность при ударе, твердость, эластичность.

Одним из требований применения НПС в лакокрасочной промышленности является характеристика покрытий на их основе: внешний вид – гладкие, ровные, без включений, хорошая адгезия 1–2 балла, эластичность <1 мм.

Адгезию определяли с помощью метода решетчатых надрезов (МРН) и метода параллельных надрезов (МПН) по ГОСТ 15140-78. Прочность при ударе определяли с помощью прибора У-1а по ГОСТ 4765-73. Твердость определяли по ГОСТ 5233-89. Эластичность – по ГОСТ 6606-73.

В табл. 3 представлены результаты исследований полученных покрытий.

Таблица 3. Свойства пленок на основе НПС_{цпдф} 1 % Ti(OC₃H₇)Cl₃–Al(C₂H₅)₂Cl=1:1; 60 мин. (толщина пленок 10–15 мкм)

Температура синтеза, °С	Время высыхания «от пыли», с	Внешний вид пленки	Адгезия, балл МРН/МПН		Эластичность, мм	Прочность при ударе, см	Твердость, кг Стекло/Сталь
			Стекло	Сталь			
20	20	Глянцевая, гладкая	2/1	2/1	<1	11	0,2/0,2
40	20	Глянцевая, гладкая	2/1	2/1	<1	5	0,6/0,6
60	25	Глянцевая, гладкая	1/1	1/1	<1	9	0,8/0,8
80	30	Глянцевая, гладкая	1/1	1/1	<1	5	0,8/0,8

Анализируя полученные данные, видим, что с увеличением температуры синтеза время высыхания «от пыли» увеличивается. Полученные пленки по внешнему виду глянцевые, имеют гладкую поверхность. Адгезия пленок к стеклу и стали улучшается при повышении температуры синтеза. Пленки обладают отличной эластичностью вне зависимости от температуры синтеза. Прочность пленок при ударе более 5 см, максимальная прочность наблюдается у пленок, синтезированных при 20 °С. У пленок, полученных при более высоких температурах, наблюдается большая твердость. Эксплуатационные характеристики данных покрытий удовлетворяют требованиям стандарта (ГОСТ Р 51691-2000) для красок и эмалей на основе НПС, что дает возможность использовать полученные пленкообразующие в лакокрасочной промышленности как самостоятельно, так и в различных композициях.

С целью определения возможности применения полученных НПС в качестве пленкообразующих исследованы свойства композиций данной смолы с красным железистоокисным пигментом (Fe₂O₃). Для исследования была взята смола, синтезированная при 60 °С, так как пленки на ее основе имеют лучшие свойства. Получение лакокрасочного материала проводили смешением компонентов с помощью чашечного истирателя ИВ-1. По полученным ранее данным [8] известно, что оптимальное содержание железистоокисного пигмента в композиции с НПС_{цпдф} составляет 20 %. Результаты исследования полученных композиций представлены в табл. 3.

При сравнении свойств полученных покрытий (табл. 4) и непигментированных пленок (табл. 3),

видно, что добавление пигмента способствует значительному увеличению прочности покрытий при ударе.

Таблица 4. Свойства пигментированных покрытий (толщина 10–20 мкм) на основе НПС_{цпдф}, 1 % $Ti(OC_3H_7)_3 - Al(C_2H_5)_2Cl = 1:1$; 60 °C; 60 мин

Время перетирания, мин	Время перетирания, мин	Внешний вид пленки	Адгезия, балл МРН/МПН		Эластичность, мм	Прочность при ударе, см	Твердость, кг Стекло/Сталь
			Стекло	Сталь			
18	12,0	Глянцевая, гладкая	1/1	1/2	<1	>48	0,8/0,8

Далее исследовали свойства композиций смолы с добавлением окисленного растительного масла (5...20 %) при массовом содержании пигмента Fe_2O_3 20 %. С помощью аппликатора получали покрытия на стальных, стеклянных и алюминиевых пластинах. Результаты исследования покрытий представлены в табл. 5.

Использование окисленного растительного масла в композициях приводит к увеличению времени высыхания (до недели), но позволяет получать глянцевые покрытия с хорошими эксплуатационными характеристиками: адгезия 1 балл, эластичность менее 1 мм, прочность при ударе более 48 см.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидрофобизирующий состав для защиты керамических материалов: пат. 2439108 Рос. Федерация. № 2009112037/04; заявл. 02.04.2009; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 5 с.
2. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988. – 168 с.
3. Масляно-смоляная композиция: пат. 2409596 Рос. Федерация. № 2009121060/04; заявл. 02.06.2009; опубл. 20.01.2011, Бюл. № 2. – 5 с.
4. Влагостойкая комбинированная олифа: пат. 2363716 Рос. Федерация. № 2008100566/04; заявл. 09.01.2008; опубл. 10.08.2009, Бюл. № 22.
5. Способ получения олифы: пат. 2230087 Рос. Федерация. № 2002131493/04; заявл. 26.11.2002; опубл. 10.06.2004.
6. Белоусова А.С., Мананкова А.А. Получение пленкообразующих олигомеризацией дициклопентадиенсодержащей фрак-

Таблица 5. Свойства пигментированных покрытий (толщина 10 мкм) на основе НПС_{цпдф} $Ti(OC_3H_7)_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ (1:1) с добавлением окисленного масла

Содержание масла, %	Время перетирания, мин	Внешний вид пленки	Адгезия, балл МРН/МПН		Эластичность, мм	Прочность при ударе, см	Твердость, кг Стекло/Сталь
			Стекло	Сталь			
5	10	Глянцевая, гладкая	1/1	2/2	<1	48	1,0/1,0
10	10	Глянцевая, гладкая	1/1	1/1	<1	>48	0,8/0,8
20	10	Глянцевая, гладкая	1/1	1/1	<1	>48	0,8/0,8

Выводы

Исследована олигомеризация непредельных компонентов ДЦПДФ жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы на основе моноалкокситрихлорида титана $Ti(OC_3H_7)_3$ и диэтилалюминийхлорида $Al(C_2H_5)_2Cl$. Установлено, что применение $Ti(OC_3H_7)_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ при мольном соотношении 1:1 позволяет получать светлые НПС с выходом 45 % и улучшенными свойствами. Показана возможность применения полученной НПС в качестве пленкообразующего для получения пигментированных лакокрасочных покрытий как в отдельности, так и в композициях с окисленным подсолнечным маслом.

ции с использованием каталитической системы на основе моноалкокситрихлоридов титана и диэтилалюминийхлорида // Химия и химическая технология в XXI веке: Матер. XI Всеросс. конф. студентов и аспирантов. – Томск, 2010. – Т. 2. – С. 229–231.

7. Мананкова А.А. Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции под действием хлорида и алкоксидов титана: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Тюмень, 2011. – 20 с.
8. Волчок Е.В., Мананкова А.А. Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции // Химия и химическая технология XXI век: Матер. XII Всеросс. научно-практ. конф. – Томск, 2011. – Т. 2. – С. 174–175.

Поступила 18.09.2013 г.

UDC 667.6

PRODUCTION OF FILM BINDER BASED ON CYCLO-, DICYCLOPENTADIENE FRACTIONS OF LIQUID PYROLYSIS PRODUCTS

A.A. Manankova, E.I. Zadorozhnaya, N.V. Vlasova

Tomsk Polytechnic University

The work is devoted to high quality liquid pyrolysis products processing through their polymerization to form polymeric petroleum resins. Cyclo-, dicyclopentadiene fractions of liquid pyrolysis products of straight-run gasoline were used as raw material. The authors have synthesized polymeric petroleum resins using catalyst complex based on titanium monoalkoxytrichloride $Ti(OC_3H_7)Cl_3$ and diethylaluminumchloride $Al(C_2H_5)_2Cl$. Titanium monoalkoxytrichloride was obtained by $TiCl_4$ interacting with isopropanol in the mole ratio of 1:1. It has been ascertained that the use of the catalyst complex allows obtaining polymeric petroleum resins with the improved physical and chemical characteristics. The properties of films based on synthesized polymeric petroleum resins, as well as the operating characteristics of pigmented and oil-resin coatings were investigated. The paper demonstrates the possibility of using the film binders in the coatings industry, both individually and in different compositions.

Key words:

Liquid pyrolysis products, polymeric petroleum resins, film binder, refining of co-product, dicyclopentadiene fraction, composites, coating composition.

REFERENCES

1. *Gidrofobiziruyushhij sostav dlja zashhity keramicheskikh materialov* (Hydrophobized structure for ceramic material protection). Patent RF, no. 2439108, 2009112037/04, 2009. 1, 5 p.
2. Dumskiy Yu.V. *Neftepolimernye smoly* (Polymeric petroleum resins). Moscow, Khimiya, 1988. 168 p.
3. *Maslyano-smolyanaya kompozitsiya* (Oleoresinous composition). Patent RF, no. 2409596, 2009121060/04, 2009.
4. *Vlagostoykaya kombinirovannaya olifa* (Moisture-proof compound drying oil). Patent RF, no. 2363716, 2008100566/04, 2008.
5. *Sposob polucheniya olify* (Drying oil obtaining technique). Patent RF, no. 2230087, 2002131493/04, 2002.
6. Belousova A.S., Manankova A.A. Poluchenie plenkoobrazuyushchikh oligomerizatsiye ditsiklopentadiensoderzhashchey fraktsii s ispolzovaniem kataliticheskoy sistemy na osnove monoalkoksitrihloridov titana i dietilaluminiumkhlorida (Film binder obtaining by oligomerization of dicyclopentadiene-containing fraction using the catalytic system based on titanium monoalkoxytrichloride and diethylaluminum chloride). *XI Khimiya i khimicheskaya tehnologiya v XXI veke. Vserossiyskaya konferentsiya studentov i aspirantov* (Chemistry and chemical technology in the XIX century. All-Russian conference for students and post-graduates). Tomsk, 2010. 2, pp. 229–231.
7. Manankova A.A. *Sintez neftepolimernykh smol na osnove ditsiklopentadienovoy fraktsii pod dejstviem hlorida i alkoksikhloridov titana*. Avtoref. Diss. kand. khim. nauk (Synthesis of polymeric petroleum resins based on dicyclopentadiene fraction under the effect of chloride and titanium alkoxytrichloride). Diss. Cand. chem. sci. Tjumen', 2011. 20 p.
8. Volchok E.V., Manankova A.A. *Sintez neftepolimernykh smol na osnove ditsiklopentadienovoy fraktsii. Khimiya i khimicheskaya tehnologiya XXI vek. XII Vserossiyskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya* (Chemistry and chemical technology XXI century. XII All-Russian research conference). Tomsk, 2011. 2, pp. 174–175.

Сведения об авторах

Абрамова Полина Владимировна, аспирант кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: polya.bozhcko@yandex.ru. Область научных интересов: электрохимические свойства и коррозионная устойчивость наноструктурированных металлов.

Аяганова Аяжан Жанбаевна, 1987 г.р., магистрант кафедры приборостроения и автоматизации технологических процессов факультета информационных технологий и энергетики Восточно-Казахстанского государственного технического университета, г. Усть-Каменогорск, Казахстан. Р.т. 8-(723)-254-14-85. E-mail: AyazhanAyaganova@mail.ru. Область научных интересов: изучение процесса получения свинца в шахтной печи, математическое моделирование, разработка алгоритмов управления.

Батурин Анатолий Анатольевич, 1949 г.р., канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 28-69-82. E-mail: abat@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: физика конденсированного состояния, структурные фазовые превращения, физика больших пластических деформаций, электронная структура и точечные дефекты в интерметаллических соединениях.

Бондалетов Владимир Григорьевич, 1957 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: bondaletovvg@mail.ru. Область научных интересов: синтез нефтеполимерных смол, кинетика химических реакций, свойства полимеров, маркетинг в промышленности органического синтеза.

Борисов Георгий Витальевич, 1991 г.р., магистрант кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: Borisov Georgy@mail.ru. Область научных интересов: катионная полимеризация, математическое моделирование химико-технологических процессов.

Бочкарев Валерий Владимирович, 1948 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: walery_w_b@mail.ru. Область научных интересов: химия и технология ароматических аминов.

Вайтнев Владимир Анатольевич, 1989 г.р., аспирант кафедры математического моделирования Стерлитамакского филиала Башкирского государственного университета. Р.т. 8-(347-3)-43-10-39. E-mail: vladimirvaytiev@yandex.ru. Область научных интересов: математическое моделирование химических реакторов, учет влияния неопределенности в кинетических исследованиях.

Варламова Наталья Валерьевна, 1974 г.р., канд. биол. наук, науч. сотр. лаборатории № 31 Физико-технического института ТПУ. Р.т. 72-37-71. E-mail: svsl946@rambler.ru. Область научных интересов: радиохимия, наночастицы, генераторы технеция-99м.

Власова Надежда Владимировна, магистрант кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: nadezhda_hope89@mail.ru. Область научных интересов: синтез нефтеполимерных смол и получение композиций на их основе.

Ворошилов Федор Анатольевич, 1962 г.р., ассистент кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 41-89-00. E-mail: k43@mail.ru. Область научных интересов: синтез неорганических фторидов, получение высокочистых веществ, безводные методы очистки, электролиз расплавов.

Головко Анатолий Кузьмич, 1947 г.р., д-р хим. наук, профессор, зав. лаб. углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-18-51. E-mail: golovko@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: состав и свойства нефтяных компонентов, структура молекул смол и асфальтенов, закономерности превращения нефтяных компонентов в процессах переработки, способы переработки тяжелого углеводородного сырья.

Гулая Елена Владимировна, канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-19-62. E-mail: gulaya@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: изучение распределения углеводородов в воде и нефти в зависимости от различных факторов.

Гусева Наталья Владимировна, канд. геол.-минерал. наук, науч. сотр. ПНИЛ гидрогеохимии НОЦ «Вода» кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 41-90-68. E-mail: guseva24@yandex.ru. Область научных интересов: геохимия природных вод, гидрогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых.

Гусельникова Ольга Андреевна, студентка, лаборант кафедры биотехнологии и органической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-38-61. E-mail: guselnikova@tpu.ru. Область научных интересов: соли диазония, железо-катализируемые реакции, арилирование олефинов, модификация поверхностей.

Дубровин Александр Владиславович, 1983 г.р., директор НТЦ «Новые технологии», г. Томск. Р.т. 70-16-03. E-mail: a.bce.moe@gmail.com. Область научных интересов: фторидные технологии кремния и редких металлов, математическое моделирование процессов вскрытия концентратов и их переработки.

Задорожная Евгения Ивановна, магистрант кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: homachat@mail.ru. Область научных интересов: синтез нефтеполимерных смол и изучение свойств пленкообразующих.

Звягинцева Евгения Сергеевна, аспирант кафедры общей неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: Genja_Zwjaj@mail.ru. Область научных интересов: горение нанопорошков металлов, химическое связывание азота воздуха.

Ильин Александр Петрович, 1949 г.р., д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-46-33. E-mail: genchem@mail.ru. Область научных интересов: наноматериалы и нанотехнологии, физика неадиабатических процессов.

Камбаллина Мария Геннадьевна, 1987 г.р., мл. науч. сотр. ПНИЛ гидрогеохимии НОЦ «Вода» кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии, аспирант кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 70-18-33. E-mail: mari_kambalina@mail.ru. Область научных интересов: геохимия природных вод, изучение распространенности элементов в природных водах, химия кремния, метрологическое обеспечение аналитических лабораторий.

Камьянов Вячеслав Федорович, 1940 г.р., д-р хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. лаб. углеводов и высокомолекулярных соединений Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-18-79. E-mail: samyanov@mail.ru. Область научных интересов: высокомолекулярные гетероатомные компоненты, разработка научных основ создания новых технологий переработки горючих ископаемых.

Камьянов Вячеслав Федорович, 1940 г.р., д-р хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. лаб. углеводов и высокомолекулярных соединений Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-18-79. E-mail: samyanov@mail.ru. Область научных интересов: высокомолекулярные гетероатомные компоненты, разработка научных основ создания новых технологий переработки горючих ископаемых.

Кантаев Александр Сергеевич, 1981 г.р., ассистент кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 41-89-00. E-mail: akantaev@tpu.ru. Область научных интересов: фторполимеры, композиции на основе фторполимеров, фторирование минеральных руд, свойства фторидов.

Карелин Владимир Александрович, 1960 г.р., д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии редких элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 70-16-03. E-mail: vakarelin@tpu.ru. Область научных интересов: фторидная химия, изучение процессов фторирования природных концентратов и последующего получения высокочистых металлов, исследование кинетики реакций, свойств фторидов.

Копылов Владимир Ильич, 1952 г.р., канд. техн. наук, ведущ. науч. сотр. Физико-технического института НАН Беларуси, г. Минск. Р.т. 8-(375-17)-237-06-05. E-mail: kopylov.ecap@gmail.com. Область научных интересов: физика больших пластических деформаций, технология материалов.

Коробочкин Валерий Васильевич, 1951 г.р., д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-39-82. E-mail: vkorobochkin@tpu.ru. Область научных интересов: химические технологии получения неорганических соединений.

Коршунов Андрей Владимирович, 1970 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: korshunov@tpu.ru. Область научных интересов: дисперсные системы, нанопорошки металлов, наноструктурированные функциональные материалы, физико-химические закономерности протекания гетерогенных процессов.

Костарева Тамара Владимировна, 1993 г.р., студентка факультета технологии и автоматизации атомной промышленности Северского технологического института НИЯУ «МИФИ». Р.т. 8-(382-3)-78-02-62. E-mail: tkostareva@gmail.com. Область научных интересов: синтез неорганических фторидов, получение высокочистых веществ, безводные методы очистки.

Красноярова Наталья Алексеевна, канд. геол.-минерал. наук, доцент каф. разработки и эксплуатации нефтяных месторождений Института природных ресурсов ТПУ, науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-19-62. E-mail: natalex@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: органическая геохимия, выявление закономерностей в составе, строении и распределении углеводов в горючих ископаемых.

Кривцов Евгений Борисович, 1983 г.р., канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаборатории углеводов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-10-20. E-mail: john@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: процессы глубокого обессеривания дистиллятных фракций нефтей; переработка углеводородного сырья, обогащенного смолисто-асфальтеновыми компонентами; изучение строения и реакционной способности нефтяных высокомолекулярных соединений.

Лотков Александр Иванович, 1945 г.р., д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы, зам. директора по научной работе Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-26-96. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: физическая природа и механизмы фазовых превращений в упорядочивающихся сплавах и интерметаллидах, влияние интенсивной пластической деформации на механизм фрагментации зёрновой структуры в сплавах, модифицирование поверхностных слоев сплавов методами электронно-ионно-плазменных технологий.

Ляпков Алексей Алексеевич, 1958 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: alexdes@tpu.ru. Область научных интересов: катионная полимеризация и сополимеризация винильных соединений, математическое моделирование химико-технологических процессов.

Мазурова Ирина Сергеевна, студентка химического факультета Томского Государственного университета. E-mail: 891a@sibmail.com. Область научных интересов: формы нахождения кремния в природных водах, методы определения кремния, ионообменная хроматография, мембранное разделение.

Мананкова Анна Анатольевна, канд. хим. наук, ст. преподаватель кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: amanankova@yandex.ru. Область научных интересов: олигомеризация сложных многокомпонентных углеводородных систем на основе циклоалифатических диенов и олефинов жирноароматического ряда.

Мейснер Людмила Леонидовна, д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотр. Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 28-69-89. E-mail: llm@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: физика конденсированного состояния, структурные фазовые превращения, модификация поверхности и покрытий с использованием ионных и электронных пучков, структура и свойства сплавов на основе никелида титана, проблемы биосовместимости металлических материалов.

Мейснер Станислав Николаевич, 1986 г.р., канд. техн. наук Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 28-69-96. E-mail: msn@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: физика конденсированного состояния, структурные фазовые превращения, модификация поверхности и покрытий с использованием ионных и электронных пучков, структура и свойства сплавов на основе никелида титана.

Мельник Елена Ивановна, ассистент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: ionova@tpu.ru. Область научных интересов: каталитический синтез нефтеполимерных смол, маркетинг химической промышленности.

Мустафина Светлана Анатольевна, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры математического моделирования Стерлитамакского филиала Башкирского государственного университета. Р.т. 8-(347-3)-43-10-39. E-mail: Mustafina_SA@rambler.ru. Область научных интересов: математическое моделирование и исследование экстремальных свойств химико-технологических процессов, протекающих в присутствии катализатора; поиск оптимальных, конструктивных и режимных параметров реакторов; учет влияния неопределенности в кинетических исследованиях.

Нестеров Евгений Александрович, 1976 г.р., науч. сотр. лаборатории № 31 Физико-технического института ТПУ.

Р.т. 72-37-71. E-mail: sv51946@rambler.ru. Область научных интересов: радиохимия, наночастицы, генераторы технеция-99м.

Ожерельев Олег Александрович, 1963 г.р., канд. техн. наук, доцент кафедры химии и технологии материалов современной энергетики, декан факультета технологии и автоматизации атомной промышленности Северского технологического института НИЯУ «МИФИ». Р.т. 8-(382-3)-78-02-62; 8-(382-3)-78-02-25. E-mail: ooa@ssti.ru. Область научных интересов: фторидные материалы циркония и гафния, получение высокочистых веществ, безводные методы очистки.

Парунин Сергей Вячеславович, 1977 г.р. инженер-металлург, менеджер-аудитор системы качества ТОО «Kazakhstan Solar Silicon», дочернего предприятия АО «НАК «Казатомпром»; науч. сотр. Центра комплексного проектирования, исследования минерального сырья и разработки технологий ТОО «DeCh», г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан. Р.т. 8-(705)-527-18-55. E-mail: parunin77@mail.ru. Область научных интересов: гидрометаллургические процессы извлечения цветных металлов из полиметаллических руд и концентратов.

Пескова Дарья Николаевна, студентка кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: tushkanchiklove@mail.ru. Область научных интересов: химия и технология органических веществ.

Рогов Александр Сергеевич, 1986 г.р., аспирант кафедры прикладной физики Физико-технического института ТПУ, инженер лаборатории № 31 Физико-технического института ТПУ. Р.т. 72-37-71. E-mail: sv51946@rambler.ru. Область научных интересов: радиохимия, нанокolloиды, генераторы технеция-99м.

Роот Людмила Олеговна, канд. техн. наук, доцент кафедры общей неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: tolbanowa@tpu.ru. Область научных интересов: физико-химические свойства нанопорошков, химическое связывание азота воздуха.

Русских Ирина Владимировна, канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-25-97. E-mail: rus@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: изучение распределения углеводородов в воде и нефти в зависимости от различных факторов.

Савельев Вадим Владимирович, 1978 г.р., канд. хим. наук, науч. сотр. лаб. углеводородов и высокомолекулярных соединений Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-18-79. E-mail: savel@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: термическая и механохимическая деструкция органического вещества каустобиолитов, структура и состав нефтяных углеводородов.

Садкин Владимир Леонидович, 1986 г.р., аспирант кафедры прикладной физики, ФТИ ТПУ, инженер лаборатории № 31 Физико-технического института ТПУ. Р.т. 72-37-71. E-mail: sv51946@rambler.ru. Область научных интересов: радиохимия, наночастицы, генераторы технеция-99м.

Свириденко Никита Николаевич, 1990 г.р., аспирант лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-10-20. E-mail: dark_elf26@mail.ru. Область научных интересов: способы переработки природных битумов, изучение изменений структур смол и асфальтенов в процессах переработки.

Семин Виктор Олегович, 1992 г.р., магистрант Томского государственного университета. Р.т. 28-69-96. E-mail: wenger1@sibmail.com. Область научных интересов: физика конденсированного состояния, структурные фазовые превращения, модификация поверхности и покрытий с использованием ионных и электронных пучков, структура и свойства сплавов на основе никелида титана.

Серебренникова Ольга Викторовна, д-р хим. наук, профессор кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ТПУ, зав. лабораторией природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-19-27. E-mail: ovs49@yahoo.com. Область научных интересов: органическая геохимия и нефтехимия, выявление закономерностей в составе, строении и распределении отдельных классов хеомофоссилий в каустобиолитах.

Скворцова Лидия Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Томского Государственного университета. Р.т. 42-10-41. E-mail: lnskvorcova@inbox.ru. Область научных интересов: ионообменное разделение и концентрирование, ионная хроматография, определение различных форм элементов, экологическая безопасность и рациональное природопользование.

Скуридин Виктор Сергеевич, 1946 г.р., д-р техн. наук, профессор, заведующий лабораторией № 31 Физико-технического института ТПУ. Р.т. 72-37-71. E-mail: svsl946@rambler.ru. Область научных интересов: радиохимия, наночастицы, генераторы технеция-99м.

Сорока Людмила Станиславовна, канд. хим. наук, ст. преподаватель кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: stasya_ls@mail.ru. Область научных интересов: химия и технология ароматических аминов.

Стасюк Елена Сергеевна, 1978 г.р., канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории № 31 Физико-технического института ТПУ. Р.т. 72-37-71. E-mail: svsl946@rambler.ru. Область научных интересов: радиохимия, нанокolloиды, генераторы технеция-99м.

Стахина Лариса Дмитриевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск; доцент химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 49-19-62. E-mail: sl@ipc.tsc.ru. Область науч-

ных интересов: нефтехимия, выявление закономерностей в составе и свойствах нефтей в результате воздействия техногенных факторов.

Степашина Евгения Викторовна, канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель кафедры математического моделирования Стерлитамакского филиала Башкирского государственного университета. Р.т. 8-(347-3)-43-10-39. E-mail: stepashinaev@ya.ru. Область научных интересов: математическое моделирование химических реакторов, численные методы решения задач оптимального управления.

Страшко Александр Николаевич, канд. техн. наук, ассистент кафедры химической технологии редких элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 70-16-03. E-mail: strashko@tpu.ru. Область научных интересов: фторидные технологии вскрытия концентратов редких и редкоземельных металлов и их последующей переработки.

Стрельникова Евгения Борисовна, канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-19-62. E-mail: seb@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: органическая геохимия и нефтехимия, выявление закономерностей в составе, строении и распределении углеводородов и гетероатомных соединений в каустобиолитах.

Федин Андрей Сергеевич, 1979 г.р., аспирант кафедры химии и технологии материалов современной энергетики факультета технологии и автоматизации атомной промышленности Северского технологического института НИЯУ «МИФИ». Р.т. 8-(382-3)-52-60-63. E-mail: fedinas@sibmail.com. Область научных интересов: синтез неорганических фторидов, получение высокочистых веществ, безводные методы очистки.

Чибисов Евгений Владимирович, 1968 г.р., науч. сотр. лаборатории радиационного контроля № 31 Физико-технического института ТПУ. Р.т. 72-37-71. E-mail: svsl946@rambler.ru. Область научных интересов: радиохимия.

Шадрин Геннадий Константинович, 1944 г.р., канд. техн. наук, доцент кафедры приборостроения и автоматизации технологических процессов факультета информационных технологий и энергетики Восточно-Казахстанского государственного технического университета, г. Усть-Каменогорск, Казахстан. Р.т. 8-(723)-254-05-86. E-mail: Shadrin.g.k@yandex.ru. Область научных интересов: математическое моделирование металлургических процессов, разработка компенсационных алгоритмов управления.

Шинкевич Екатерина Викторовна, 1989 г.р., аспирант кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: hartnett@sibmail.com. Область научных интересов: получение нитридов металлов в условиях теплового взрыва.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Принимаются статьи, подготовленные в MS Word-2003 (файл и распечатка). Статья должна быть подписана авторами и иметь сопроводительное письмо на бланке организации.

Объем статьи до 8 стр., включая рисунки и таблицы, размещенные в тексте по упоминанию. Размер бумаги А4, поля по 25 мм. Текст в 1 интервал **без переносов, лишних пробелов и абзацных интервалов**, шрифт Times New Roman, 12 пунктов. Файлы рисунков (в градациях серого) в jpg, tif, cdr или иных форматах редакторов Photoshop, Corel Draw с разрешением 300 dpi прилагаются к статье. Рисунки и таблицы: **Рис. 1. Название; Таблица. Название.** Кавычки вида «...». Интервалы – 1,2...1,8 мм или 5–7 шт. Формулы – в MathType, настройка по умолчанию. Нумеруются только те формулы, на которые есть ссылка в тексте.

Курсивом – буквы латинского алфавита, кроме входящих в имена собственные, обозначения стандартных математических функций и химических элементов ($U_{пр.}$, Φ_i , но Al_2O_3 , $\cos\alpha_i$, $\max$, $\lg$, «BASF»). Векторы – полужирным курсивом. Список литературы – по ГОСТ Р 7.0.5-2008 (см. пример). Литература – по упоминанию: [1, 2], [2. С. 245], [3–7].

УДК 621.37 (Пример оформления статьи)

АНАЛИЗ РАБОТЫ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОЙ РЕГУЛИРОВКИ

И.И. Иванов, П.П. Петров*

Томский политехнический университет

*ОАО «Центр», г. Москва

E-mail: ivanov@tpu.ru

Показана возможность расчета ... Установлено, что ... Сделан вывод о том, что ... (Аннотация, 10 кегль).

Ключевые слова (ниже ключевые слова на английском языке):

Усилительный каскад, регулировка тока.

В [1, 2] показано, что усилительный каскад с автоматической регулировкой потребляемого тока (АРИПТ) позволяет получить ...

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фамилия И.О. Название книги. – М.: Издательство, 2013. – 123 с.
2. Название книги / под ред. И.О. Фамилия. – М.: Издательство, 2013. – 123 с.
3. Фамилия И.О. Название статьи // Журнал. – 2013. – Т. 316. – № 1. – С. 71–77.
4. Фамилия И.О. Название диссертации: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2008. – 19 с.
5. Название изобретения: пат. 2000000 Рос. Федерация. № 2009129009/10; заявл. 27.07.13; опубл. 10.10.13, Бюл. № 4. – 3 с.
6. Фамилия И.О. Название статьи // Наименование конференции: Труды VII Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых. – Томск, 2013. – Т. 1. – С. 226–228.
7. Фамилия И.О. Название статьи // Наименование ресурса. 2013. URL: <http://www.tpu.ru/html/izvestia.htm> (дата обращения: 25.09.2013).

Поступила 25.01.2013 г.

Сведения об авторах:

Иванов Иван Иванович, 1975 г.р., канд. техн. наук, ст. науч. сотр. кафедры автоматики и компьютерных систем Института кибернетики ТПУ. Р.т. 22-22-22. E-mail: ivanov@tpu.ru. Область научных интересов: анализ...

Редактирование и корректура *А.С. Глазырин*
Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Перевод на англ. язык *С.В. Жаркова*

Подписано к печати 16.10.2013. Формат 60х84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 13,73. Уч.-изд. л. 12,41.
Заказ 1074-13. Тираж 500 экз.

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел./факс: 8(3822) 563-291, www.tpu.ru, izv@tpu.ru