

На правах рукописи



Индык Денис Викторович

**ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ СВИНЦА
ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО ТЕТРАМЕТИЛСВИНЦА**

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ).

Научный руководитель: **Егоров Николай Борисович,**
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Розенкевич Михаил Борисович,**
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой технологии
изотопов и водородной энергетики
федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский
химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», г. Москва

Левченко Людмила Михайловна,
доктор химических наук, ведущий
координатор научных мероприятий
федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской
академии наук, г. Новосибирск

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «26» декабря 2018 года в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.14 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 2, ауд. 307.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/4060/worklist>

Автореферат разослан «24» октября 2018 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.269.14, д.т.н.

Видяев Д.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время на разделительных предприятиях России в рамках конверсионной деятельности выполняются работы по развитию производства неядерной продукции. К перспективным видам неядерной продукции относятся стабильные изотопы, применяемые в различных областях науки и техники, потребность в которых постоянно возрастает.

Не являются исключением и стабильные изотопы свинца, которые имеют практическое применение в геологии и археологии в качестве эталонов для датирования объектов, в медицине как стартовый материал для синтеза радионуклидов ^{201}Tl , ^{205}Bi и ^{206}Bi , а также в научных исследованиях в виде мишеней для синтеза сверхтяжелых элементов.

Наряду с этим одной из самых перспективных областей применения стабильных изотопов свинца является их использование в качестве теплоносителя для ядерно-энергетических установок с промежуточным и быстрым спектром нейтронов. В России изучением возможности использования стабильных изотопов свинца в качестве теплоносителя интенсивно занимаются в АО «ГНЦ РФ – ФЭИ». Исследования показывают, что изотоп свинца ^{208}Pb характеризуется низким поглощением нейтронов и слабым их замедлением, что позволяет рассчитывать на минимизацию начальной загрузки ядерным топливом быстрого критического реактора, а также на ужесточение нейтронного спектра активной зоны и бокового экрана реактора на быстрых нейтронах. Проведенные расчеты также указывают на то, что при использовании изотопа свинца ^{206}Pb в качестве теплоносителя генерация высокотоксичных долгоживущих радионуклидов – ^{210}Pb , ^{207}Bi , ^{208}Bi и ^{210}Po – может быть снижена до безопасного уровня. Если же использовать в качестве теплоносителя изотоп свинца ^{207}Pb , то удастся избежать еще и накопления другого опасного долгоживущего радионуклида – ^{205}Pb .

Свинец не имеет летучих неорганических соединений и для разделения его изотопов в качестве рабочего вещества в центрифужной технологии используется легколетучее металлоорганическое соединение – тетраметилсвинец. После наработки на разделительных каскадах изотопно-обогащенного тетраметилсвинца требуется получить из него стабильные изотопы свинца в

металлической форме, которая наиболее пригодна для хранения и дальнейшего использования.

Стоимость стабильных изотопов свинца высока, поэтому при переработке тетраметилсвинца должны быть минимизированы их потери, а также исключено изотопное разбавление и достигнута высокая химическая чистота. В связи с этим разработка эффективного способа получения стабильных изотопов свинца высокой химической чистоты из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца является актуальной.

Степень разработанности темы исследования. Синтез и физико-химические свойства тетраметилсвинца хорошо изучены благодаря его использованию в качестве присадок к бензину для двигателей внутреннего сгорания. Изучением синтеза и свойств свинецорганических соединений, в том числе и тетраметилсвинца, занималось большое число исследователей, например, Н. Gilman, G. Calingaert, F. Huber, R.J.H Clark, F. Paneth, A. Polis, G. Grüttner, E. Krause, К.А. Кошечков, А.П. Александров, А.Н. Несмеянов, В.Н. Ипатьев, Г.А. Разуваев, И.Ф. Богданов, Д.А. Зорин, Б.Г. Грибов и др.

Несмотря на то, что тетраметилсвинец, на первый взгляд, представляется удобным и простым источником для получения металлического свинца, литературные сведения о его разложении при нагревании, УФ-облучении в растворах или в процессе химических реакций с различными реагентами указывают на то, что при этом получается металлический свинец, в той или иной степени загрязненный углеродом и другими примесями, иногда не установленного состава, удаление которых является не простой, а в некоторых случаях и неразрешимой задачей. В этом случае получение металлического свинца сопровождается его значительными потерями, что при химической переработке изотопно-обогащенных веществ недопустимо.

К моменту начала работы над диссертацией как в российских, так и зарубежных научных изданиях, а также в патентной литературе отсутствовали сведения о способе получения стабильных изотопов свинца в металлической форме из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца. Это указывает, что тема настоящего исследования не являлась разработанной.

Цель работы: Разработка способа получения стабильных изотопов свинца при химической переработке изотопно-обогащенного тетраметилсвинца.

Основные задачи исследований:

1. Провести термодинамический анализ химических реакций взаимодействия тетраметилсвинца с галогенами и обосновать выбор деалкилирующего агента.
2. Изучить продукты деалкилирования тетраметилсвинца и определить условия их образования, а также выяснить возможность получения из них металлического свинца.
3. Выбрать метод и установить условия аналитического определения продуктов деалкилирования тетраметилсвинца.
4. Исследовать кинетику деалкилирования тетраметилсвинца и образующихся при этом промежуточных продуктов.
5. Разработать способ получения стабильных изотопов свинца в металлической форме из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. На основании данных спектрофотометрии, ИК-спектрометрии и рентгенофазового анализа установлено, что состав промежуточных продуктов деалкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане в интервале температур от 263 до 293 К определяется мольным соотношением тетраметилсвинца и брома. При мольных соотношениях «бром/тетраметилсвинец» от 0,1 до 1 при деалкилировании образуется триметилбромид свинца; с увеличением мольных соотношений от 1 до 2,5 образуется смесь продуктов, состоящая из триметилбромида свинца и диметилдибромида свинца; выше мольного соотношения, равного 2,5, при деалкилировании образуется только диметилдибромид свинца.
2. Изучена кинетика деалкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане. Установлено, что стадия жидкофазного бромирования описывается кинетическим уравнением второго порядка с константой скорости реакции $0,0730 \pm 0,0006 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 298 К и значением величины кажущейся энергии активации 2,2 кДж/моль.
3. Изучена кинетика деалкилирования твёрдых триметилбромида свинца и диметилдибромида свинца раствором брома в тетрахлорметане. Значения кажущихся энергий активации реакций при мольном соотношении «бром/метилбромид свинца», равном 1,5, составили: для деалкилирования

триметилбромид свинца – 19,0 кДж/моль; для деалкилирования диметилдибромид свинца – 15,6 кДж/моль. Это указывает, что ускорение реакций деалкилирования можно обеспечить интенсификацией массообменных процессов.

4. Разработан и апробирован способ получения стабильных изотопов свинца в металлической форме из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, включающий стадии бромирования тетраметилсвинца при мольном соотношении «бром/тетраметилсвинец», равном 4, в тетрахлорметане, дистилляционную очистку бромида свинца (II) при температуре 1123 К в токе аргона, восстановление бромида свинца (II) насыщенным водным раствором боргидрида калия до металлического свинца и его плавку в токе водорода при температуре 923 К, с выходом по металлическому свинцу более 97 % и химической чистотой не менее 99,9 %.

Теоретическая и практическая значимость работы. В результате выполнения диссертационной работы расширены представления о взаимодействии тетраметилсвинца с галогенами. На основании квантово-механических расчетов определены значения стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий образования метилгалогенидов свинца, которые являются основой для термохимических расчетов.

На основании комплексного анализа теоретических и экспериментальных результатов исследований разработан способ получения стабильных изотопов свинца при химической переработке изотопно-обогащенного тетраметилсвинца с химической чистотой не менее 99,9 % масс. при суммарных потерях по целевому продукту (металлическому свинцу) не более 3 %. Результаты научно-исследовательских работ по получению стабильных изотопов свинца из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца были использованы на Заводе разделения изотопов АО «Сибирский химический комбинат» для получения товарных форм стабильных изотопов свинца, что подтверждается актом об использовании результатов (№ 40-41/5915 от 29.12.2011 г.).

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследовательской работы заключалась в комплексном анализе и системном подходе к изучению литературы российских и зарубежных авторов по исследуемой теме; в выборе приемлемого деалкилирующего агента изотопно-

обогащенного тетраметилсвинца; экспериментальном определении условий химической переработки легколетучего изотопно-обогащенного тетраметилсвинца в нелетучий продукт, пригодный для получения из него стабильных изотопов свинца в металлической форме с необходимой химической чистотой и потерями не более 3 %.

В исследованиях использовали рентгенофазовый и атомно-эмиссионный анализ, спектрофотометрию и ИК-спектроскопию, термогравиметрический и дифференциально-термический методы, а также масс-спектрометрию.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Условия деалкилирования изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, обеспечивающие минимизацию его потерь, заключающиеся в бромировании тетраметилсвинца в тетрахлорметане при мольном соотношении «бром/тетраметилсвинец», равном 4:1, при температуре 273,15 К с последующим ее повышением до 349,95 К и изотермической выдержке для полного перевода промежуточных метилгалогенидов в бромид свинца (II).

2. Кинетические закономерности процессов ступенчатого деалкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане, обеспечивающие образование бромида свинца (II), являющегося исходным соединением для получения металлического свинца.

3. Способ получения стабильных изотопов свинца в металлической форме из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, включающий стадии бромирования, дистилляционную очистку бромида свинца (II), восстановление бромида свинца (II) до металлического свинца с выходом по металлическому свинцу более 97 % и химической чистотой не менее 99,9 %.

Степень достоверности и качество полученных в диссертационной работе научных и прикладных результатов работы подтверждается применением комплекса современных физико-химических методов анализа, дополняющих друг друга (рентгенофазовый, масс-спектрометрический и атомно-эмиссионный анализы, спектрофотометрия и ИК-спектроскопия, термогравиметрический и дифференциально-термический методы), а также использованием современных способов статистической обработки результатов экспериментов.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 13 работах, из них 5 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК, а также

2 индексируемых Scopus и Web of Science, 1 патент на изобретение, 5 тезисах в материалах конференций.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: XIII и XIV Международные конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», г. Звенигород, 2009 и 2010 гг.; XVI Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии», г. Томск, 2010 г.; Международная научная конференция «Найновите научни постижения», г. София, 2013 г.; Международная научная конференция «Naukowa mysl informacyjnej rowieki», г. Премышль, 2013 г.; Международная научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение», г. Томск, 2014 г.; Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 2016 г.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, пять глав, заключение и список используемой литературы из 230 наименований. Работа изложена на 135 страницах, содержит 50 рисунков и 21 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрены актуальность темы исследования, степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, научные положения, выносимые на защиту, а также степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе представлен обзор литературных данных по применению и перспективам использования стабильных изотопов свинца (Pb). Отмечено, что перспективным является использование их в качестве жидкометаллического теплоносителя, а также мишени и бланкета в реакторах на быстрых нейтронах.

Анализ методов разделения стабильных изотопов Pb позволил определить, что в ближайшей перспективе метод газового центрифугирования будет основным для получения стабильных изотопов Pb в промышленном масштабе.

Подробно рассмотрены требования, предъявляемые к процессу получения товарных форм стабильных изотопов из газообразных изотопно-обогащенных

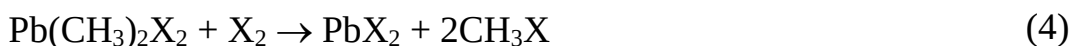
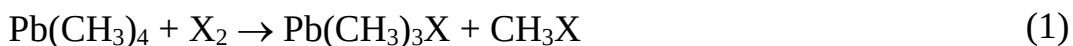
веществ, которыми являются минимизация потерь; химическая чистота; исключение изотопного разбавления; возможность получать по разработанной технологии изотопы как в граммовых, так и много килограммовых количествах; экономическая эффективность.

Рассмотрены способы синтеза $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, его физико-химические свойства и химические реакции, протекающие с разрывом связи свинец – углерод в процессах фотолиза, пиролиза, гидрогенизации, окисления и химического взаимодействия с галогенидами и галогенами. В качестве основной реакции перевода изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в изотопно-обогащенные нелетучие соединения Pb была выбрана реакция деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ галогенами как наиболее приемлемая с точки зрения меньшей вероятности потерь изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при переработке его различных объемов. Отмечено, что, несмотря на то, что реакция деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ галогенами известна давно, в доступной литературе не было обнаружено подробной и исчерпывающей информации об условиях и режимах ее протекания.

Проведен анализ известных методов количественного определения Pb и продуктов деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ галогенами, а также способов получения металлического Pb и его очистки от примесей.

Во второй главе представлены результаты термодинамического анализа химических реакций взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и метилгалогенидов Pb с галогенами (элемент At не рассматривался) и обоснован выбор деалкилирующего агента.

Из литературы известно, что замещение метильных групп в $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ атомами галогена происходит последовательно и в системе $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4 - \text{X}$ (где X - атом галогена) возможно протекание следующих химических реакций:



Для оценки возможности протекания химических реакций (1-6) необходимо было рассчитать энергии Гиббса (ΔG° , кДж/моль). Однако для метилгалогенидов

Pb в литературе отсутствуют значения стандартной энтальпии образования ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль) и значения стандартной энтропии (S_{298}° , Дж/моль·К). Их значения были теоретически определены с использованием квантово-механических программ GAUSSIAN'03W и ADF'2004. Были рассчитаны значения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ и S_{298}° для всех метилгалогенидов Pb. В таблице 1 в качестве примера представлены значения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ и S_{298}° для метилбромидов Pb.

Таблица 1. Рассчитанные значения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ и S_{298}° метилбромидов Pb

Соединение	Pb(CH ₃) ₃ Br	Pb(CH ₃) ₂ Br ₂	PbCH ₃ Br ₃
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	25,1	-46,0	-87,9
S_{298}° , Дж/моль·К	466,0	420,0	439,8

С использованием найденных значений $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ и S_{298}° метилгалогенидов Pb была рассчитана термодинамическая вероятность реакций деалкилирования Pb(CH₃)₄ и метилгалогенидов Pb галогенами. Результаты расчетов ΔG° и ΔH° реакций (1-6) представлены в таблице 2.

Таблица 2. Рассчитанные значения ΔG° возможных реакций деалкилирования

Pb(CH₃)₄ галогенами (X – атом галогена)

Реакция	Галоген	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
Pb(CH ₃) ₄ + X ₂ → Pb(CH ₃) ₃ X + CH ₃ X	F	-485,7	-454,1
	Cl	-257,3	-205,4
	Br	-204,8	-179,9
	I	-147,0	-58,4
Pb(CH ₃) ₃ X + X ₂ → Pb(CH ₃) ₂ X ₂ + CH ₃ X	F	-454,2	-435,1
	Cl	-233,7	-178,2
	Br	-168,0	-140,0
	I	-112,9	-123,1
Pb(CH ₃) ₂ X ₂ + X ₂ → PbCH ₃ X ₃ + CH ₃ X	F	-417,5	-418,4
	Cl	-194,3	-173,9
	Br	-149,7	-110,8
	I	-105,0	-35,2
PbCH ₃ X ₃ → PbX ₂ + CH ₃ X	F	-107,6	-200,8
	Cl	-78,8	-80,3
	Br	-84,0	-54,5
	I	-68,3	-51,4
Pb(CH ₃) ₂ X ₂ → PbX ₂ + C ₂ H ₆	F	-276,1	-234,6
	Cl	-178,5	-174,4
	Br	-189,0	-142,4
	I	-181,2	-137,4
Pb(CH ₃) ₂ X ₂ + X ₂ → PbX ₂ + 2CH ₃ X	F	-527,7	-619,2
	Cl	-273,1	-254,2
	Br	-233,7	-165,3
	I	-173,3	-86,6

Из данных таблицы 2 следует, что все рассматриваемые галогены могут быть использованы для деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и метилгалогенидов Pb, а протекание этих реакций возможно уже при 298 К.

Результаты термодинамического анализа указывают, что реакции деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ галогенами сопровождаются значительным выделением тепла, что будет приводить к локальному разогреву реакционной смеси и частичному переходу растворенного изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в газовую фазу и увеличивать вероятность его потерь. Для выбора галогена, пригодного для деалкилирования изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с минимальными его потерями, исходили из положений, что реакция деалкилирования должна протекать: 1) с минимально возможным выделением тепла; 2) с минимальным риском «выброса» реагентов; 3) с максимально возможной скоростью в гомогенной среде.

Основные преимущества использования брома (Br_2) для деалкилирования изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ перед газообразными F_2 и Cl_2 заключаются в меньшем значении ΔH° по сравнению со значениями ΔH° для F_2 и Cl_2 , а также их низкой растворимостью в органических растворителях, что в реакциях деалкилирования приводило бы к их значительному расходу. Br_2 по сравнению с I_2 обладает большим давлением паров, в связи с чем его легче удалить из твердофазной массы, полученной после деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, что упрощает процесс очистки от него, а также его регенерацию и возврат в цикл. Поэтому, учитывая преимущества Br_2 перед другими галогенами, было принято решение для деалкилирования изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ использовать Br_2 .

При выборе растворителя, в котором предпочтительнее проводить процесс деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ учитывали, что в неполярных растворителях скорость реакции взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с галогенами выше, чем в полярных растворителях. Самым доступным и дешевым является тетрахлорметан (CCl_4), поэтому он и был выбран в качестве растворителя, в котором проводились все исследования реакций деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с использованием Br_2 .

В третьей главе дана характеристика используемых в исследовательской работе химических реагентов и их подготовка к работе, описаны методики получения продуктов деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с использованием Br_2 в CCl_4 и

методы их физико-химического анализа с использованием рентгенофазового, атомно-эмиссионного и элементного анализов, спектрофотометрии и ИК-спектроскопии, термогравиметрического и дифференциально-термического методов, а также масс-спектроскопии.

Отсутствие в литературе сведений об индивидуальном определении неразрушающим методом метилбромидов Pb ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$) при одновременном их присутствии в анализируемой пробе предопределило необходимость подробного исследования условий их определения спектрофотометрическим методом с 1,5-дифенилтиокарбазоном (дитизон) и 4-(2-пиридилазо) резорцином (ПАР). В результате были найдены условия спектрофотометрического анализа, позволяющие с доверительной вероятностью $P=0,95$ определять метилбромиды Pb с дитизоном и ПАР с относительной погрешностью измерения, не превышающей 1 %. Предел обнаружения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ в случае определения их с дитизоном соответственно составил 0,241 мкг/мл и 0,089 мкг/мл, а в случае определения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ с ПАР – 0,015 мкг/мл.

Впервые экспериментально найдено, что среднее значение коэффициента молярного светопоглощения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ с дитизоном в CCl_4 в диапазоне концентраций от 3,7 до 20,3 мкмоль/л составляет $\epsilon_{\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2}^{482 \text{ нм}} = 68864 \pm 795 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а среднее значение коэффициента молярного светопоглощения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ с ПАР в водном растворе ($\text{pH}=10$) в диапазоне концентраций от 2 до 20 мкмоль/л составляет $\epsilon_{\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2}^{514 \text{ нм}} = 40794 \pm 734 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Установленные условия спектрофотометрического определения метилбромидов Pb позволили определить их выход и изучить кинетику процесса деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с использованием раствора Br_2 в CCl_4 .

В третьей главе также описаны методики проведения кинетических экспериментов реакций деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ с использованием раствора Br_2 в CCl_4 и методика обработки полученных данных.

В четвертой главе представлены результаты исследований продуктов взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ с Br_2 в CCl_4 и кинетических закономерностей процессов их образования.

Для выбора наиболее приемлемых режимов проведения процессов деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и минимизации потерь изотопного Pb были изучены продукты взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с Br_2 , растворенных в CCl_4 , в температурном интервале от 253 до 293 К. При установленной температуре раствор Br_2 в CCl_4 добавляли к раствору $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 в мольных соотношениях от 0,1 до 2,5. Выделенные в результате реакции продукты представляли собой бесцветные кристаллические осадки.

Качественный анализ продуктов, образующихся при взаимодействии растворов $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с Br_2 в CCl_4 , проводили с использованием ИК-спектроскопии. Все полученные ИК-спектры продуктов деалкилирования для исследованных мольных соотношений и температур идентичны. Полученные ИК-спектры были сопоставлены с ИК-спектрами метилбромидов Pb, описанными ранее в литературе.

Изучение ИК-спектров показало, что соединения, образующиеся при мольных соотношениях $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ от 0,1 до 1, соответствуют $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$. В ИК-спектрах веществ, полученных при мольных соотношениях от 1 до 2, исчезают полосы поглощений $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и появляются полосы поглощений, характерные для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$. При добавлении избытка Br_2 в ИК-спектре образующихся осадков обнаруживаются полосы поглощений, характерных только для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$.

Индивидуальность соединений, полученных при мольных соотношениях $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, равных 0,5 и 2,5, подтверждается данными рентгенофазового анализа (РФА). Как видно из дифрактограмм (рис. 1), каждое соединение имеет набор собственных межплоскостных расстояний, отличающихся друг от друга.

Выход метилгалогенидов Pb, образующихся при деалкилировании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ Br_2 в CCl_4 , определяли при температурах: 253 К, 263 К, 273 К, 283 К и 293 К в диапазоне мольных соотношений Br_2 к $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ от 0,1 до 2,5.

Результаты количественного анализа показали, что образование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ происходит при недостатке Br_2 и наибольший выход достигается при мольном соотношении Br_2 к $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, равном 1:1. В области мольных соотношений от 1:1 до 2,5:1 выход $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ уменьшается, а выход $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ увеличивается, т.е. образуется смесь продуктов реакции. Выше мольного соотношения, равного

2,5:1, образуется только $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$. При температуре 253 К при мольном соотношении, равном 2,5:1, присутствует как $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, так и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$.

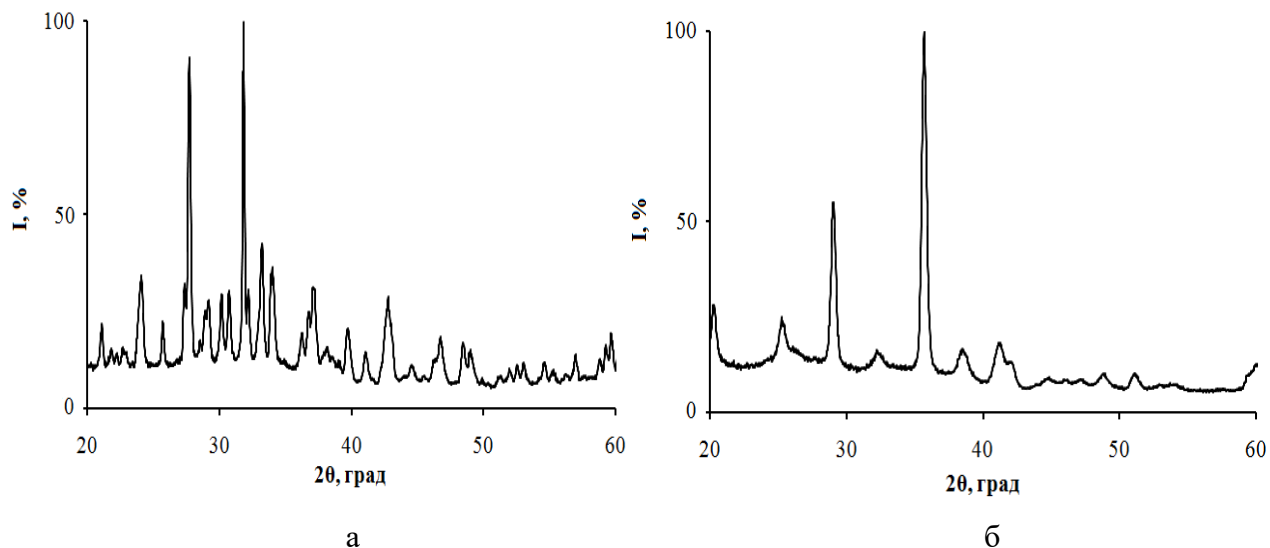


Рис 1 Дифрактограммы продуктов взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с Br_2 в CCl_4 при 293 К при мольных соотношениях: а - $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4=0,5:1$; б - $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_4=2,5:1$

Выход продуктов взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с Br_2 в CCl_4 от их мольного соотношения при 263 К и при 293 К представлены на рис. 2.

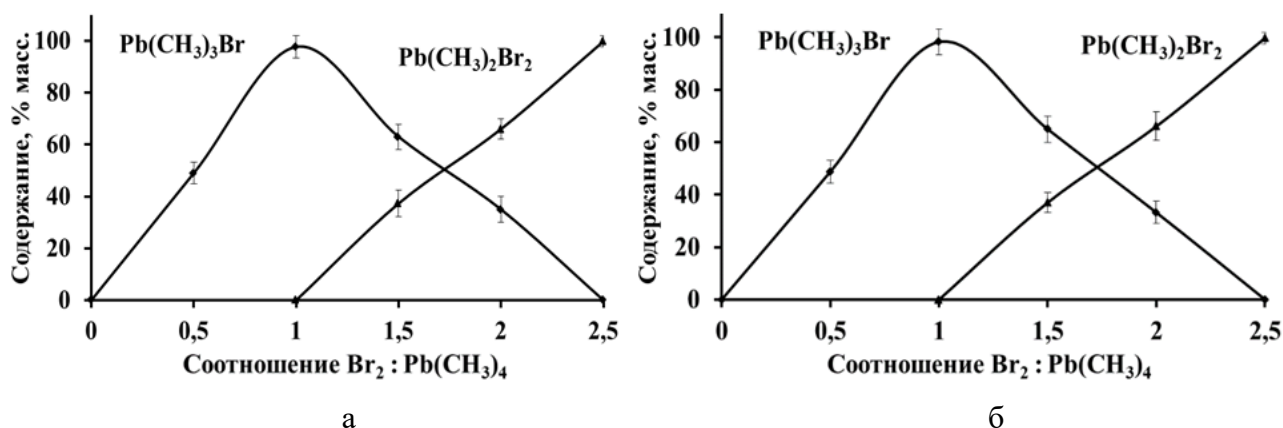


Рис. 2 Выход продуктов взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с Br_2 в CCl_4 от их мольного соотношения при температуре: а - 263 К; б - 293 К

Таким образом, на основании данных спектрофотометрии, ИК-спектрометрии и РФА можно утверждать, что реакция деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с использованием Br_2 в CCl_4 протекает с замещением одной или двух метильных групп в зависимости от мольного соотношения реагентов в интервале температур от 253 К до 293 К с образованием двух соединений – $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$.

Для проверки возможности прямого получения металлического Рб при термическом разложении $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ были проведены

исследования процесса их пиролиза. На рис. 3 приведены термограммы $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$. Результаты РФА показывают, что конечным продуктом термического разложения в обоих случаях является PbBr_2 . Убыль массы при пиролизе $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ составляет 31,91 %, а при пиролизе $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ составляет 60,33 %, теоретически вычисленная убыль массы на PbBr_2 должна для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ составлять 56,6 %, а для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ – 92,4 %.

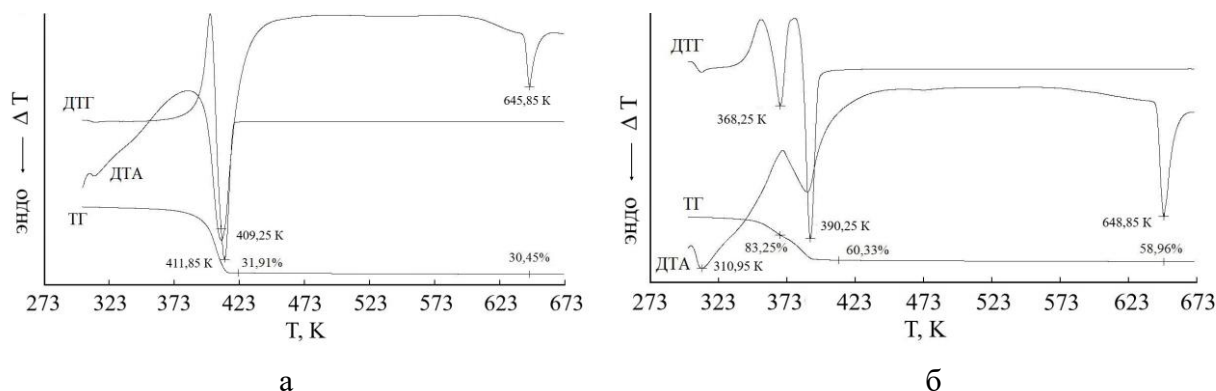


Рис. 3 Термограммы: а - $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$; б - $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$

Результаты термического анализа указывают, что при нагревании часть Pb переходит в газовую фазу. Исследования продуктов пиролиза методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии показали, что потеря Pb происходит в результате частичной возгонки $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, а также в результате образования в процессе термического разложения газообразного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

Изучение процесса пиролиза показало, что использование метилбромидов Pb при их термическом разложении для получения металлического Pb или PbBr_2 нецелесообразно из-за вероятности увеличения потерь изотопно-обогащенного Pb . В результате был сделан вывод, что деалкилирование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с использованием Br_2 в CCl_4 необходимо проводить таким образом, чтобы

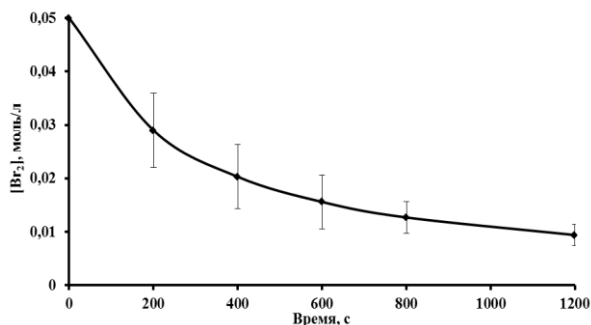
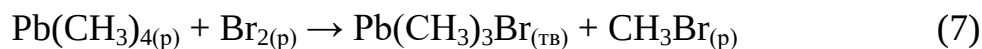


Рис. 4 Зависимость концентрации Br_2 от времени реакции деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ при температуре 298 K, $n=10$, $P=0,95$

конечным продуктом реакции являлся только PbBr_2 .

Кинетические закономерности реакции бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в CCl_4 исследовали спектрофотометрическим методом, измеряя скорость уменьшения концентрации Br_2 (рис. 4). Оптическую плотность раствора измеряли при максимуме поглощения брома в CCl_4

($\lambda_{\max} = 417$ нм) с интервалом 0,1 с в течение 1200 с. За это время концентрация брома снижалась в пять раз. Установлено, что образование $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ при взаимодействии $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с Br_2 в CCl_4 по реакции:



описывается кинетическим уравнением второго порядка с кажущейся энергией активации 2,2 кДж/моль.

В рамках кинетики топохимических реакций изучены кинетические закономерности реакции взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_{(\text{тв})}$ с раствором Br_2 в CCl_4 в интервале температур от 273 до 303 К:



В результате исследований показано, что кинетические уравнения наиболее достоверно линеаризуются в координатах уравнения Кранка – Гинстлинга – Броунштейна. Значение кажущейся энергии активации этой реакции составило $E_a = 19,0$ кДж/моль, что указывает на протекание реакции в диффузионной области.

Для определения условий, при которых в системе $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4 - \text{Br}_2$ единственным продуктом реакции является PbBr_2 , были исследованы кинетические закономерности реакции взаимодействия $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ и раствора Br_2 в CCl_4 в интервале температур от 313 до 348 К при мольном соотношении Br_2 к $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$, равном 1,5:1; 2,0:1 и 2,5:1 (рис. 5):

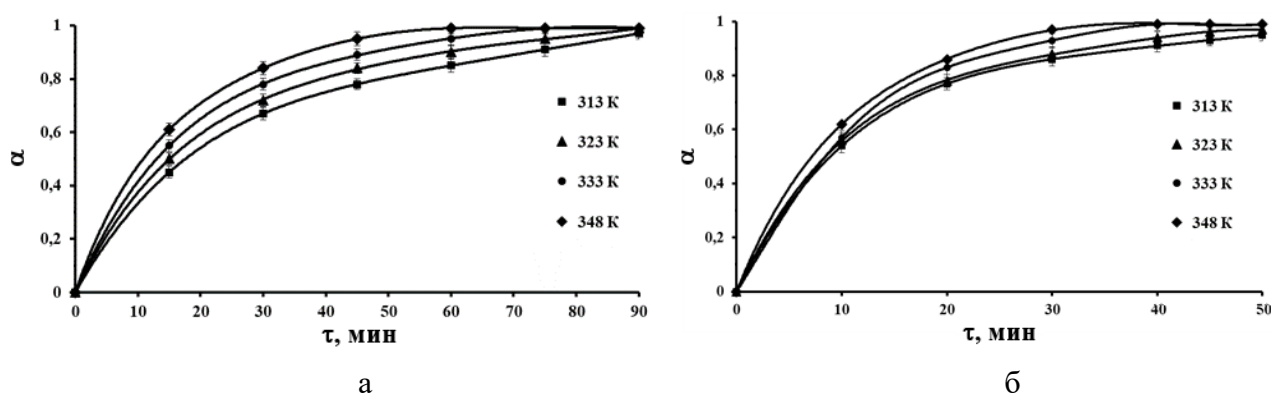
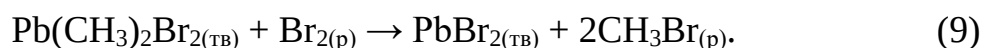


Рис. 5 Зависимость степени образования PbBr_2 от температуры: а - мольное соотношение $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2 = 1,5:1$, $n=5$, $P=0,95$; б - мольное соотношение $\text{Br}_2:\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2 = 2,5:1$, $n = 5$, $P = 0,95$

В результате было определено, что образование PbBr_2 при деалкилировании $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ раствором Br_2 в CCl_4 протекает в диффузионной области, при этом

с увеличением мольного отношения брома к $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ от 1,5 до 2,5 значения кажущейся энергии активации реакции уменьшаются с 15,6 до 12,1 кДж/моль.

Изучение кинетики процесса бромирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и метилбромидов Pb позволило определить критерии его протекания с точки зрения минимизации потерь целевого компонента – изотопно-обогащенного Pb. Было выяснено, что для получения PbBr_2 процесс деалкилирования следует проводить при мольном соотношении Br_2 к $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ не менее 4:1 и при температуре близкой к температуре кипения CCl_4 , т.е. 349,95 К.

В пятой главе приводится детальное описание разработанного способа получения стабильных изотопов Pb из изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

Способ включает стадии деалкилирования $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ с использованием Br_2 в CCl_4 при мольном соотношении « $\text{Br}_2/\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ », равном 4; дистилляционную очистку PbBr_2 при температуре 1123 К в токе аргона; восстановление PbBr_2 насыщенным водным раствором KBH_4 до металлического Pb и его плавку в токе водорода при температуре 923 К. Схема получения стабильных изотопов Pb из изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ представлена на рис. 6.

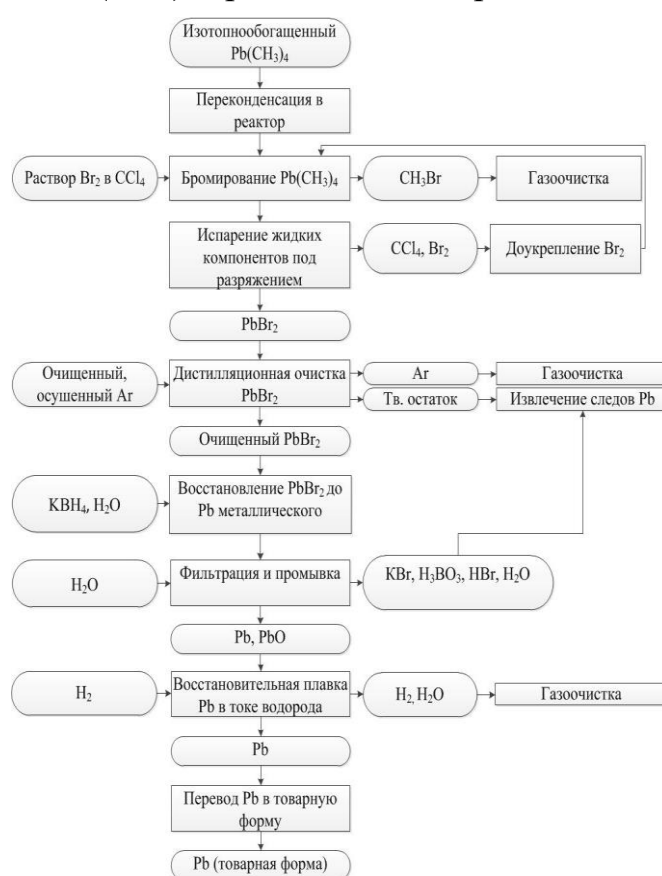


Рис. 6 Схема получения стабильных изотопов Pb в металлической форме из изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$

Исследование PbBr_2 до и после стадии дистилляционной очистки атомно-эмиссионным анализом показало, что в очищенном PbBr_2 наблюдается значительное уменьшение содержания Al, Ag, B, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Si, Sn, Te. Полученный по разработанному способу Pb имеет химическую чистоту не менее 99,9 %, что соответствует марке Pb СЗС (ГОСТ 3778-98). Выход изотопно-обогащенного Pb составляет не менее 97 %.

Масс-спектрометрический анализ показал, что в процессе переработки изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ по разработанному способу изотопного разбавления целевого изотопа не происходит.

С целью оценки экономической эффективности разработанного способа был проведен расчет прямых затрат на материалы и электроэнергию для получения 1 кг металлического Pb из $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Стоимость передела 1 кг изотопно-обогащенного металлического Pb по разработанному способу составляет 3160 руб. Это указывает, что химический передел не может оказывать существенного влияния на конечную стоимость стабильных изотопов Pb.

Разработанный способ применяли при переработке партий изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ в рамках выполнения научно-исследовательских работ с АО «Сибирский химический комбинат». В результате по разработанной схеме было переработано 5 партий $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ изотопно-обогащенного по отдельным изотопам ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb или ^{204}Pb .

Неоднократное использование разработанного способа подтвердило возможность получения из изотопно-обогащенного $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ стабильных изотопов Pb с выходом более 97 % и химической чистотой не менее 99,9 %.

ВЫВОДЫ

1. С использованием квантово-механических расчётов получены значения стандартных термодинамических величин ($\Delta H_{f,298}^0$ и S_{298}^0) триметилгалогенидов свинца, диметилдигалогенидов свинца и метилтригалогенидов свинца, на основании которых проведена оценка термодинамической вероятности реакций деалкилирования тетраметилсвинца галогенами, которая показала необратимость реакций деалкилирования.

2. На основании термодинамического анализа реакций деалкилирования тетраметилсвинца галогенами и с учетом того, что реакция деалкилирования должна протекать с минимальными потерями изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, в качестве деалкилирующего агента тетраметилсвинца был выбран бром.

3. Установлены условия спектрофотометрического определения промежуточных продуктов, образующихся при взаимодействии тетраметилсвинца с бромом в тетрахлорметане, которые позволили изучить кинетику процесса деалкилирования. Показано, что предел обнаружения диметилдибромида свинца и триметилбромида свинца в случае определения их с дитизоном соответственно составляет 0,241 мкг/мл и 0,089 мкг/мл, а в случае определения диметилдибромида свинца с 4-(2-пиридилазо)-резорцином – 0,015 мкг/мл.

4. На основании данных спектрофотометрии, ИК-спектрометрии и рентгенофазового анализа установлено, что состав промежуточных продуктов деалкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане в интервале температур от 263 К до 293 К определяется мольным соотношением реагентов. При мольных соотношениях «бром/тетраметилсвинец» от 0,1 до 1 при деалкилировании образуется триметилбромид свинца; с увеличением мольных соотношений от 1 до 2,5 образуется смесь продуктов, состоящая из триметилбромида свинца и диметилдибромида свинца; выше мольного соотношения, равного 2,5, при деалкилировании образуется только диметилдибромид свинец.

5. С использованием дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа, масс- и ИК-спектрометрии исследован пиролиз триметилбромида свинца и диметилдибромида свинца в интервале температур от 293 К до 693 К. Установлено, что при нагревании метилбромидов свинца их разложение сопровождается частичной возгонкой и образованием газообразного тетраметилсвинца, что значительно снижает количественный выход конечного продукта пиролиза (бромида свинца (II)). Поэтому для получения изотопного металлического свинца использование процесса пиролиза метилбромидов свинца нецелесообразно из-за увеличения вероятности потерь изотопно-обогащенного материала.

6. Изучены кинетические закономерности процессов ступенчатого деалкилирования тетраметилсвинца бромом в тетрахлорметане. Установлено, что первая стадия бромирования описывается кинетическим уравнением второго порядка со значением величины кажущейся энергии активации 2,2 кДж/моль. Для последующих стадий значения кажущихся энергий активации реакций при мольном соотношении «бром/метилбромид свинца», равном 1,5, составили: для деалкилирования триметилбромида свинца – 19,0 кДж/моль; для деалкилирования диметилбромида свинца – 15,6 кДж/моль. Это указывает, что ускорение реакций деалкилирования можно обеспечить интенсификацией массообменных процессов.

7. Разработан и апробирован способ получения стабильных изотопов свинца в металлической форме из изотопно-обогащенного тетраметилсвинца, включающий стадии бромирования тетраметилсвинца при мольном соотношении «бром/тетраметилсвинец», равном 4, в тетрахлорметане, дистилляционную очистку бромида свинца (II) при температуре 1123 К в токе аргона, восстановление бромида свинца (II) насыщенным водным раствором боргидрида калия до металлического свинца и его плавку в токе водорода при температуре 923 К, с выходом по металлическому свинцу более 97 % и химической чистотой не менее 99,9 %. Способ получения металлического свинца из тетраметилсвинца запатентован (патент РФ на изобретение № 2415185). Получен акт об использовании результатов научно-исследовательских работ на Заводе разделения изотопов АО «Сибирский химический комбинат» для получения товарных форм стабильных изотопов свинца (№ 40-41/5915 от 29.12.2011 г.).

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК:

1. Индык, Д.В. Получение металлического свинца из тетраметилсвинца / О.С. Андриенко, В.Г. Афанасьев, Н.Б. Егоров, И.И. Жерин, **Д.В. Индык**, М.А. Казарян, О.Х. Полещук, В.Г. Соковиков // Перспективные материалы. – 2010. – №8. – С. 199-202.
2. Индык, Д.В. Анализ применимости методов функционала плотности к оценке изотопных сдвигов в некоторых соединениях серы, свинца и сульфиде

свинца / Д.В. Акимов, О.С. Андриенко, В.Г. Афанасьев, Н.Б. Егоров, И.И. Жерин, **Д.В. Индык**, М.А. Казарян, О.Х. Полещук, Э.Д. Цыденова // Перспективные материалы. – 2011. – №10. – С. 130-134.

3. Индык, Д.В. Спектрофотометрическое определение бромида свинца и двубромистого диметилсвинца с 4-(2-пиридилазо) резорцином / И.И. Жерин, О.С. Андриенко, Н.Б. Егоров, **Д.В. Индык**, Г.Н. Амелина, Д.В. Акимов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – №3. – С. 93-96.

4. Индык, Д.В. Получение изотопнообогащенного металлического свинца / Д.В. Акимов, О.С. Андриенко, Н.Б. Егоров, И.И. Жерин, **Д.В. Индык**, М.А. Казарян, К.В. Обмуч // Альтернативная энергетика. – 2013. – №04/1(123). – С. 10-15.

5. Индык, Д.В. Исследование деалкилирования тетраметилсвинца бромом / Д.В. Акимов, Н.Б. Егоров, И.И. Жерин, **Д.В. Индык**, К.В. Обмуч // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – №2-2. – С. 122-128.

Статьи в журналах и главы в монографиях, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science:

6. Indyk, D.V. Spectrophotometric procedure for fast reactor advanced coolant manufacture control / O.S. Andrienko, N.B. Egorov, I.I. Zherin, **D.V. Indyk** // IOP Conf. Series: Materials science and engineering. – 2016. – P. 1-4.

7. Indyk, D.V. Enriched metal lead from monoisotopic tetramethyllead and its purification / D.V. Akimov, O.S. Andrienko, N.B. Egorov, I.I. Zherin, **D.V. Indyk**, M.A. Kazaryan // Application of stable lead isotope Pb-208 in nuclear power engineering and its acquisition techniques / ed. G.L. Khorasanov. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. – 137-176 p.

Патенты:

8. Способ получения металлического свинца: пат. 2415185 Рос. Федерация: МПК С22В 13/00 / Андриенко О.С., Афанасьев В.Г., Егоров Н.Б., Жерин И.И., **Индык Д.В.**, Казарян М.А., Полещук О.Х., Соковиков В.Г. – № 2010107851/02; заявл. 03.03.2010; опубл. 27.03.2011, Бюл. № 9.

Публикации в прочих научных изданиях:

9. Индык, Д.В. Получение изотопнообогащенного Рb из Рb(CH₃)₄ / **Д.В. Индык**, Э.Д. Цыденова // Современная техника и технологии: Сб. трудов

XVI международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. –Томск, 2010. – С. 29-30.

10. Индык, Д.В. Спектрофотометрическое определение бромида свинца и двубромистого диметилсвинца с 4-(2-пиридилазо) резорцином / И.И. Жерин, Н.Б. Егоров, О.С. Андриенко, **Д.В. Индык** // Naukowa mysl informacyjnej powieki: Сб. материалов международной научно-практической конференции. – Przemysl, 2013. – С. 55-58.

11. Индык, Д.В. Спектрофотометрическое определение бромида свинца и двубромистого диметилсвинца с дитизоном / И.И. Жерин, Н.Б. Егоров, О.С. Андриенко, **Д.В. Индык** // Найновите научни постижения: Сб. материалов международной научно-практической конференции. – София, 2013. – С. 93-96.

12. Индык, Д.В. Получение изотопнообогатщенного свинца из тетраметилсвинца / Д.В. Акимов, **Д.В. Индык** // Изотопы: технологии, материалы и применение: Сб. докладов международной научной конференции ученых, аспирантов и студентов. – Томск, 2014. – С. 81-83.

13. Индык, Д.В. Исследование кинетики деалкилирования дибромида диметилсвинца / **Д.В. Индык** // Химия и химическая технология в XXI веке: Сб. материалов XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых им. профессора Кулева Л.П. – Томск, 2016. – С. 411-412.