

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Макеева Д. А., Куликов Л. А., Афокин М. И., Князева М. И., Караханов Э. А., Максимов А. Л.</i> Получение ароматических углеводов из синтез-газа: основы, проблемы, перспективы	915
--	-----

Катализ

<i>Попов М. В., Баннов А. Г., Брестер А. Е., Курмашов П. Б.</i> Влияние температуры и давления на конверсию и время жизни катализатора в процессе каталитического разложения метана	938
<i>Скворцова Л. Н., Артюх И. А., Болгару К. А., Пичиков И. А.</i> Фотокаталитическое генерирование водорода из органических веществ с применением железосодержащих композитов в условиях УФ- и видимого облучения	945
<i>Сахабутдинова Г. Н., Яковенко Е. А., Раскильдина Г. З., Злотский С. С.</i> Синтез и каталитическая активность четвертичных аммонийных солей, содержащих гем-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты	952

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Аюрова О. Ж., Кожеевникова Н. М., Могнонов Д. М., Ильина О. В., Дашицыренова М. С., Корнопольцев В. Н.</i> Термоокислительная деструкция полимерного композитного материала на основе политетрафторэтилена и оксифторидного стекла	958
<i>Аракелов Г. Г., Смирнова К. С., Ничволодин А. Г., Хижняк С. Д., Соколов А. В., Пахомов П. М.</i> Композиционные пленки на основе поливинилового спирта и Na-карбоксиметилцеллюлозы для сепарационных целей	963
<i>Тарасов А. Е., Гришук А. А., Карпов С. В., Подвальная Ю. В., Черняк А. В., Корчагина С. А., Бадаמיшина Э. Р.</i> Анионная сополимеризация акрилонитрила с метилакрилатом под действием новой иницирующей системы на основе бициклического третичного амина и этиленоксида	969
<i>Гончарук В. В., Дубровина Л. В.</i> Реологические свойства и водоудерживающая способность гидрогелей агар-агара с карбоксиметилцеллюлозой	980
<i>Юленец Ю. П., Марков А. В., Краснобородько Д. А.</i> Повышение эффективности реакторов для блочной полимеризации изопрена	988
<i>Глебова Н. В., Нечитайлов А. А., Краснова А. О.</i> Термическая деструкция Nafion в присутствии наноструктурированных материалов: терморасширенного графита, углеродной сажи, платины	996

Сорбционные и ионообменные процессы

<i>Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н.</i> Спонтанная поверхностная конвекция и скорость экстракции (реэкстракции) в системах с трибутилфосфатом и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой	1005
<i>Гайле А. А., Клементьев В. Н., Щепалов А. А., Воробьева А. Р.</i> Экстракционная очистка ароматических масел-мягчителей от канцерогенных полициклоаренов диметилсульфоксидом и смешанным экстрагентом N-метилпирролидон–этиленгликоль	1012

Неорганический синтез и технология неорганических производств

- Белоусов О. В., Рюмин А. И., Белоусова Н. В., Борисов Р. В., Гризан Н. В., Лобанова О. Н.*
Выщелачивание примесных элементов из бедных промежуточных продуктов аффинажного производства в автоклавных условиях 1018
- Хамизов Р. Х., Зайцев В. А., Груздева А. Н., Крачак А. Н., Рарова И. Г., Власовских Н. С., Морошкина Л. П.*
О возможности кислотно-солевой переработки глиноземсодержащего сырья в замкнутом реагентном цикле 1024
- Варенцов В. К., Варенцова В. И.*
Электролиз с углеродными волокнистыми электродами в процессах извлечения платиновых металлов из минерального и техногенного сырья 1033

Высокоэнергетические соединения

- Дорохов А. О., Долматов В. Ю., Малыгин А. А., Козлов А. С., Марчуков В. А.*
Разработка процесса получения детонационных наноалмазов из тройных композиций на основе тетрила . . . 1043

Физико-химические исследования систем и процессов

- Лошадкин Д. В., Плисс Е. М., Касакина О. Т.*
Особенности окисления метиллинолеата в мицеллярных буферных растворах Triton X-100. 1051
- Салганский Е. А., Подлесный Д. Н., Цветков М. В., Зайченко А. Ю.*
Термодинамическая оценка массопереноса соединений редких металлов в условиях волны фильтрационного горения. 1058

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА: ОСНОВЫ, ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ

© Д. А. Макеева¹, Л. А. Куликов^{1*}, М. И. Афокин², М. И. Князева²,
Э. А. Караханов¹, А. Л. Максимов^{1,2}

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2

* E-mail: mailforleonid@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 июня 2020 г.

После доработки 4 июня 2020 г.

Принята к публикации 12 июня 2020 г.

В обзоре рассмотрены актуальные достижения в области создания катализаторов получения ароматических углеводородов из синтез-газа. Рассмотрены как термодинамические аспекты процесса конверсии синтез-газа в ароматические углеводороды, так и влияние свойств каталитической системы на состав и выход продуктов реакции. Приведены механизмы протекания данного процесса на различных катализаторах, рассмотрено влияние активной фазы катализатора и особенностей строения носителя на активность, стабильность и селективность катализаторов. Показано, что состав активной фазы катализатора влияет на строение образующихся промежуточных продуктов реакции и на выбор температуры проведения процесса и скорости подачи сырья. Основными факторами, влияющими на селективность образования ароматических соединений, являются строение пор в используемом носителе и его кислотность. Наибольший выход ароматических соединений можно достичь при максимально близком расположении разных типов активных центров в катализаторе — металлической фазы и кислотных центров носителя.

Ключевые слова: синтез-газ; катализ; цеолиты; ароматические углеводороды; переходные металлы
DOI: 10.31857/S0044461820070014

Введение

Ароматические углеводороды, в особенности бензол-толуол-ксилольная фракция (БТК-фракция), широко используются в нефтехимической промышленности для производства пластиков, полимеров, растворителей, пестицидов, красок и клеев. Мировое потребление продуктов на основе ароматических углеводородов достигает 140 млн тонн/год, при этом наблюдается ежегодный рост их потребления на

2–6% [1, 2]. Большая часть ароматических веществ (~70%) производится либо путем каталитического крекинга нефти, либо экстракцией из каменноугольной смолы [3, 4].

Актуальна разработка эффективных альтернативных методов получения ароматических соединений. Как правило, такие методы основаны на максимально эффективном использовании углеродсодержащего сырья и вовлечении в переработку возобновляемых источников углерода. Так, известен способ получения

ароматических углеводородов ароматизацией метана; однако высокий выход ароматических продуктов недостижим в связи с термодинамическими ограничениями. Даже при 700°C скорость данного процесса достаточно мала [5–7]. Известен способ получения ароматических углеводородов на основе ароматизации метанола и диметилового эфира, а также жирных газов, однако эти способы предполагают конверсию уже синтезированных соединений в ароматические соединения. Кроме того, данные вещества сами по себе являются ценными продуктами нефтехимии.

И метанол, и диметиловый эфир, и легкие олефины могут быть получены из синтез-газа на соответствующих катализаторах, поэтому интересна задача по разработке катализаторов, которые совмещали бы функции по превращению синтез-газа в одно или несколько из вышеперечисленных соединений и их конверсии в ароматические углеводороды. Производство ароматических углеводородов из синтез-газа представляется крайне многообещающим, поскольку не требует необходимости проведения дополнительных процессов разделения продуктов реакции, как, например, в процессе MTG (methanol-to-gasoline, превращение метанола в углеводороды бензиновой фракции) [1, 4].

Тем не менее для создания эффективной технологии конверсии синтез-газа в ароматические углеводороды необходимо решить ряд фундаментальных и технических задач. Например, необходимо добиться баланса между скоростями образования из синтез-газа полупродуктов превращения (метанол, диметиловый эфир, легкие олефины) и их конверсией в ароматические углеводороды. Не менее важная задача — удалять образующиеся в ходе реакции ароматические углеводороды с поверхности катализатора. Размер молекул ароматических углеводородов часто сопоставим с размером пор в используемых катализаторах и значительно превосходит размер молекул остальных газообразных участников реакции. По этой причине они плохо десорбируются с поверхности катализатора, из-за чего на нем происходит образование углеродных отложений, и катализатор дезактивируется. В том числе из-за этого сложно добиться одновременно высокой конверсии синтез-газа и высокой селективности образования ароматических углеводородов. Наконец, оба процесса — превращение синтез-газа в полупродукты и их дальнейшая конверсия в ароматические углеводороды — экзотермические, поэтому не менее важен поиск решения для отвода выделяющегося в ходе реакции тепла.

Цель настоящего обзора — проведение анализа литературных данных по разработке катализаторов

одностадийного получения ароматических углеводородов из синтез-газа, формулирование основных принципов работы данных катализаторов и способов улучшения их характеристик и проведение оценки технико-экономических параметров процесса синтеза ароматов из синтез-газа.

Основы процесса

Синтез-газ — смесь CO и H₂, содержащая остаточные количества CO₂, — ключевое сырье в химической, нефтяной и энергетической промышленности. Уникальность синтез-газа заключается в универсальности методов его получения и дальнейшего использования. Он может быть получен не только из постепенно истощающихся нефтяных источников, но и угля, природного газа, биомассы и твердых отходов, что делает его особенно перспективным на фоне постоянно растущего потребления энергии, топлив и продуктов нефтехимии [8, 9].

Превращение синтез-газа в продукты происходит на поверхности переходных металлов. Критическим фактором в конверсии синтез-газа является активация молекул CO и H₂ (рис. 1). Под активацией в данном случае понимается сорбция данных молекул на поверхности металлов и их дальнейшее взаимодействие.

Адсорбция молекулы водорода на поверхности большинства металлов сопровождается ее диссоциацией. Адсорбция CO может протекать как по диссоциативному, так и недиссоциативному механизму в зависимости от природы переходного металла. Это в свою очередь влияет на состав продуктов реакции и их распределение [10].

Способ активации CO по большей части определяется электронным строением металла. Например, на поверхности меди и палладия происходит недиссоциативная сорбция CO и дальнейшее образование метанола, что связано с крайне низким значением теплоты адсорбции молекулы CO на данных металлах. На молибдене и ванадии теплота адсорбции CO достаточно высока, поэтому на их поверхности происходят диссоциативная адсорбция CO и образование карбидов металлов. Катализаторы на основе родия, характеризующегося умеренной теплотой сорбции CO, позволяют селективно получать этанол и другие низкомолекулярные оксигенаты, образующиеся при олигомеризации продуктов взаимодействия CO и H₂. В процессах с участием катализаторов на основе железа и кобальта, для которых теплота сорбции молекулы CO выше, чем у родия, но меньше, чем у хрома, молибдена и вольфрама, продукты олиго-

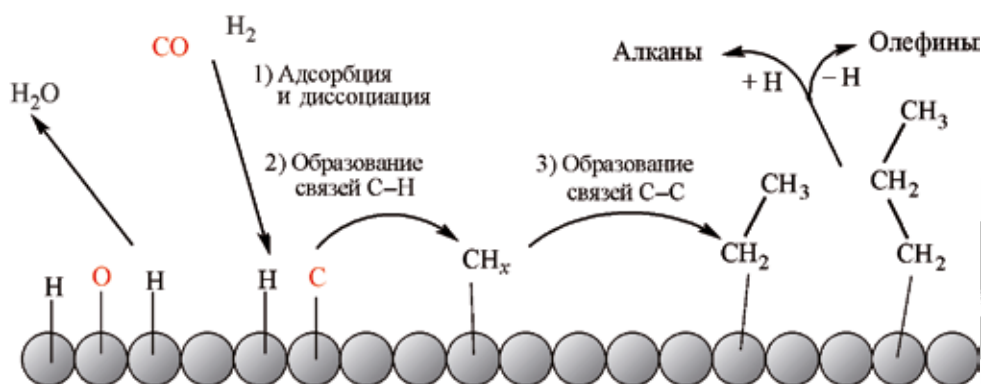


Рис. 1. Механизм активации молекул CO и H₂ на поверхности металлов с образованием различных продуктов (адаптировано из работы [8]).

меризации включают более тяжелые углеводороды с количеством атомов углерода 5 и более [11–13]. Следовательно, состав продуктов взаимодействия водорода и монооксида углерода на поверхности металлов определяется силой взаимодействия молекулы CO с металлом и возможностью диссоциативной сорбции молекулы водорода на поверхности металла. С увеличением теплоты сорбции CO возрастает длина углеродной цепи и средняя масса получаемых продуктов реакции, но при этом также увеличивается и вероятность образования карбидов металлов.

Таким образом, в зависимости от природы используемого металла основными промежуточными продуктами конверсии синтез-газа будут оксигенаты (метанол, этанол, диметилловый эфир и т. п.) либо углеводороды (олефины, алканы), которые могут претерпевать дальнейшие превращения в требуемые продукты (рис. 2). Выбирая оптимальные методы синтеза активной фазы и определенные переходные

металлы, а также добавляя промоторы и ингибиторы, можно производить тонкую настройку катализатора под требуемый продукт и направлять процесс по заданному пути.

Важные характеристики катализаторов — состав и пористые свойства материалов-носителей частиц и соединений переходных металлов. Наибольшее распространение получили катализаторы на основе цеолитов — алюмосиликатных материалов, обладающих упорядоченной микропористой структурой с контролируемыми показателями кислотности и высокой термической стабильностью. Наличие кислотных центров в цеолитах обеспечивает олигомеризацию продуктов взаимодействия CO и H₂, а их особая пористая структура позволяет получать с наибольшим выходом именно ароматические углеводороды (рис. 3).

Синтезируемые на основе цеолитов катализаторы обладают сразу двумя типами активных центров и

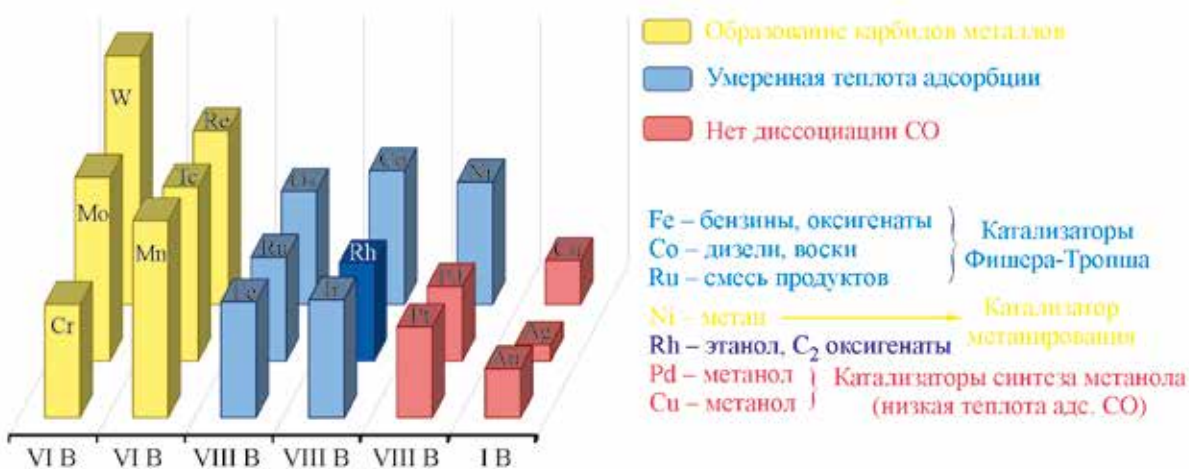


Рис. 2. Поведение различных переходных металлов при диссоциации CO и образующиеся при его гидрировании продукты (по данным работы [8]).

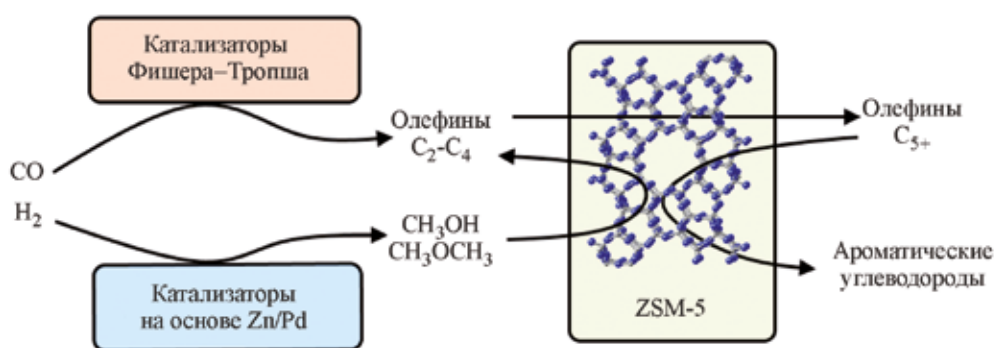


Рис. 3. Упрощенная схема реакций, происходящих при прямом синтезе ароматических мономеров из синтез-газа, при использовании бифункциональных катализаторов (адаптировано из работы [15]).

называются бифункциональными. Первый тип активных центров — металлы, на которых происходит взаимодействие составляющих синтез-газа, второй — кислотные центры цеолитов, на которых происходит конверсия образовавшихся на металлах интермедиатов в ароматические углеводороды. Основная задача при направленном синтезе таких катализаторов — подобрать наиболее оптимальную комбинацию металла и цеолита, которая позволит с высоким выходом получать селективно ароматические соединения. Разработка новых катализаторов включает изучение влияния на состав и выход продуктов реакции химического состава цеолита и строения его пор, природы и количества используемого металла, их химической формы и распределения по объему носителя [14].

Термодинамические аспекты процесса и оптимизация условий

Каскадный процесс конверсии синтез-газа состоит из множества последовательных стадий и реакций, как обратимых, так и необратимых. Скорость каждой отдельной стадии зависит от условий проведения процесса, что обеспечивает вариативность направлений его протекания и широкий спектр возможных получаемых продуктов. Как отмечалось в предыдущем разделе, в зависимости от природы используемого металла возможно образование в качестве интермедиатов метанола, диметилового эфира и различных углеводородов — преимущественно алканов и олефинов. Механизмы превращения данных соединений в ароматические продукты схожи. Из метанола и диметилового эфира на кислотных центрах катализаторов происходит образование легких олефинов, которые в дальнейшем подвергаются олигомеризации, циклизации и ароматизации. Если в качестве интермедиатов образуются алканы и олефины, то они подвергаются дегидрированию, циклизации и ароматизации на

кислотных центрах в порах катализаторов. Оценить вероятность протекания каждой конкретной стадии и процесса в целом в заданных условиях можно с помощью расчета энергий Гиббса и констант равновесия реакций.

Отметим, что с увеличением температуры энергия Гиббса процессов получения из синтез-газа метанола, олефинов и ароматических углеводородов (процессы STM, STO и STA соответственно) возрастает, а олигомеризации метанола в олефины и ароматические углеводороды (процессы МТО и МТА соответственно), наоборот, уменьшается. При положительном значении энергии Гиббса равновесие смещено в сторону исходных реагентов, при отрицательном — в сторону продуктов.

Если в качестве промежуточных соединений образуются олефины, то подобрать оптимальные условия реакции оказывается легче: как синтез олефинов из синтез-газа (STO), так и их конверсия в ароматические соединения протекает в интервале температур 350–400°C. Между тем подобрать оптимальные условия для одновременного осуществления процессов получения метанола из синтез-газа (STM) и получения ароматических веществ из метанола (MTA) на одном катализаторе достаточно сложно. Образование ароматических углеводородов из метанола в порах цеолитов требует проведения реакции при высоких температурах — как правило, более 400°C. Это обусловлено кинетическими ограничениями реакции из-за высокой энергии активации процесса образования связи C–C. В то же время получение метанола из синтез-газа при данных температурах термодинамически невыгодно. Если же температуру процесса снижать до более выгодной для получения метанола (350°C), то снижаются скорости реакций дегидрирования, олигомеризации и циклизации метанола на кислотных центрах цеолита, и основными продуктами реакции будут метан и парафины C₂–C₄. Тем

не менее одностадийное получение ароматических углеводородов из метанола все же возможно: при температуре около 400°C образующийся из синтез-газа метанол достаточно быстро претерпевает превращение в ароматические углеводороды, т. е. его фактическая концентрация в продуктах реакции будет ниже равновесной. Благодаря этому, согласно принципу Ле-Шателье, равновесие в реакции STM будет смещено в сторону образования метанола.

Выход ароматических углеводородов в процессе конверсии синтез-газа крайне чувствителен к таким параметрам реакции, как отношение H_2/CO , температура, давление и объемная скорость подачи сырья [1, 4, 16–20].

Как правило, превращение синтез-газа в ароматические мономеры проводят в интервале температур 250–480°C. Повышение температуры процесса приводит к увеличению конверсии CO, однако выходы фракции C_{5+} заметно снижаются, поскольку при высоких температурах возрастает вклад гидрирования и изомеризации, характерных для цеолитов при данных температурах (375–450°C), а также ускоряется дезактивация носителя [1, 16, 17]. Тем не менее с повышением температуры растет селективность по ароматическим соединениям во фракции C_{5+} , причем при более низких температурах преобладают полиметилбензолы, а при более высоких — бензол и толуол.

Следует отметить, что с ростом температуры значительно увеличивается выход низкомолекулярных продуктов C_1 – C_4 (метана и легких парафинов), а также CO_2 в результате более интенсивного протекания реакции водяного газа. При проведении процесса синтеза ароматических углеводородов из синтез-газа

с использованием катализаторов Cr_2O_3 – ZnO и Zn – ZrO_2 , традиционно применяемых в синтезе метанола, было обнаружено, что оптимальными температурами синтеза БТК-фракции являются 375–400°C (рис. 4) [4, 20].

Получение ароматических соединений из синтез-газа возможно в широком интервале давлений — 1–90 атм. Выбор давления зависит от используемого катализатора, реактора и других параметров процесса. При повышении давления возрастает конверсия CO и доля CO_2 в системе. Хотя выход фракции C_{5+} обычно несколько возрастает, доля ароматических углеводородов в ней понижается на фоне более активного образования изоалканов в результате реакций гидрирования и изомеризации (рис. 5).

Следует обратить внимание на то, что низкие давления способствуют ускорению дезактивации катализатора за счет понижения парциального давления H_2 и, как следствие, активного образования углеродных отложений на поверхности металла [1]. В работах [16, 20] было показано, что изменение давления влияет не только на общий выход ароматических соединений, но и на распределение компонентов данной фракции: так, с увеличением давления преобладающими становятся тяжелые продукты C_9 – C_{10} .

Увеличение объемной скорости подачи сырья обычно приводит к снижению конверсии CO, поскольку уменьшается время контакта синтез-газа с катализатором и соответственно степень превращения сырья в тяжелые продукты (рис. 6). Преобладающими становятся низкомолекулярные вещества — метан и парафины C_2 – C_4 , также возрастает доля олефинов. При понижении объемной скорости содержание аро-

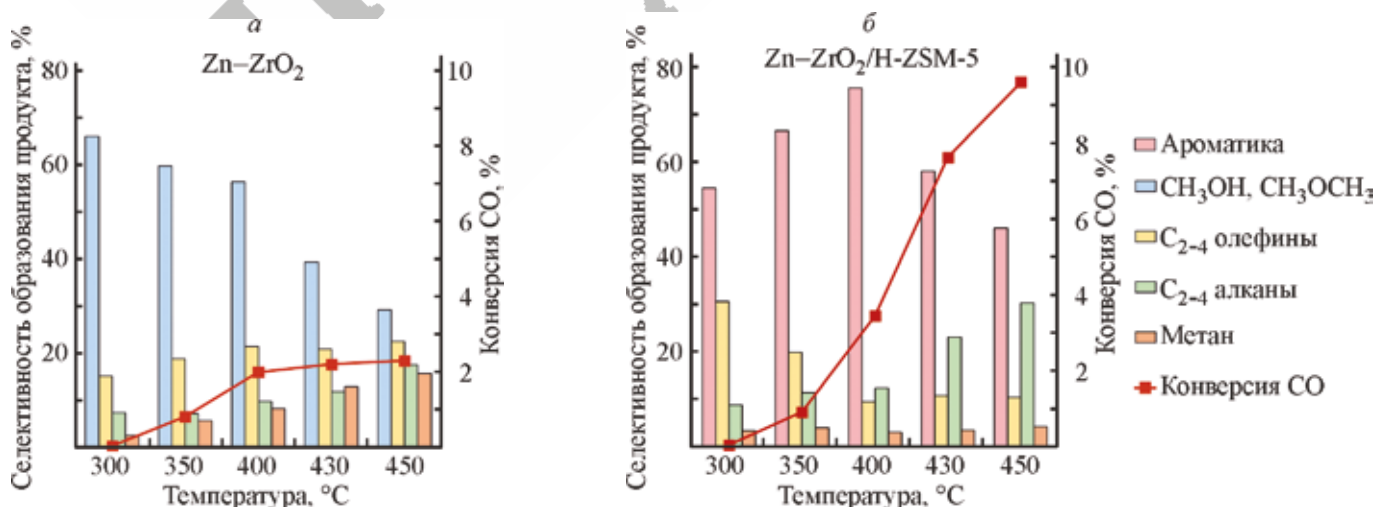


Рис. 4. Зависимость превращения синтез-газа в ароматические мономеры от температуры с участием катализаторов: Zn – ZrO_2 (а) и Zn – ZrO_2 /ZSM-5 (б) (по данным [4]).

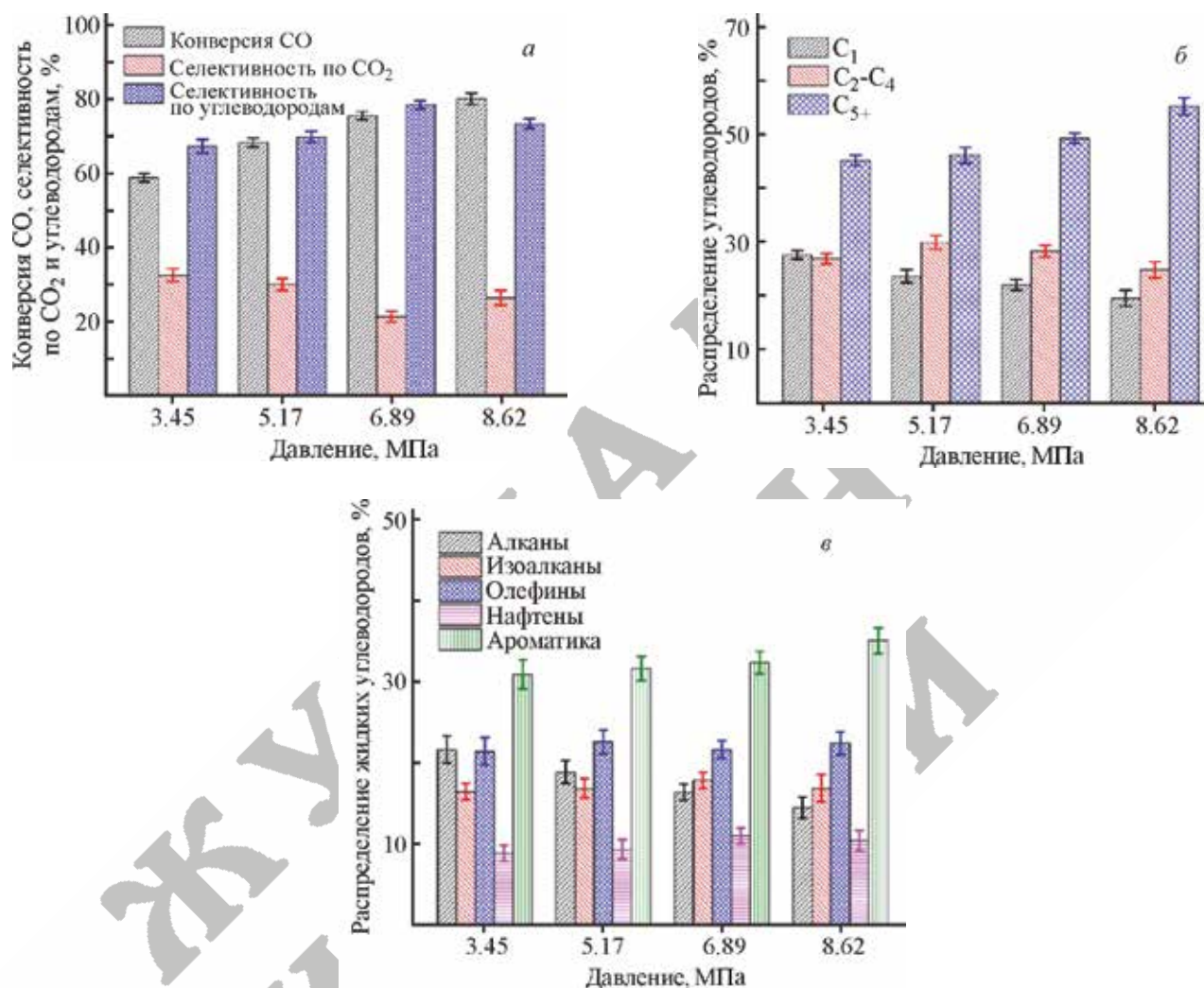


Рис. 5. Влияние изменения давления на конверсию CO и селективности образования CO₂ и углеводородов (а), распределение углеводородов (б) и распределение продуктов во фракции C₅+ (жидкие углеводороды) (в) при проведении реакции в присутствии катализатора Fe-Pd/ZSM-5 ($T = 310^{\circ}\text{C}$, объемная скорость подачи сырья 3000 ч^{-1}) [16].*

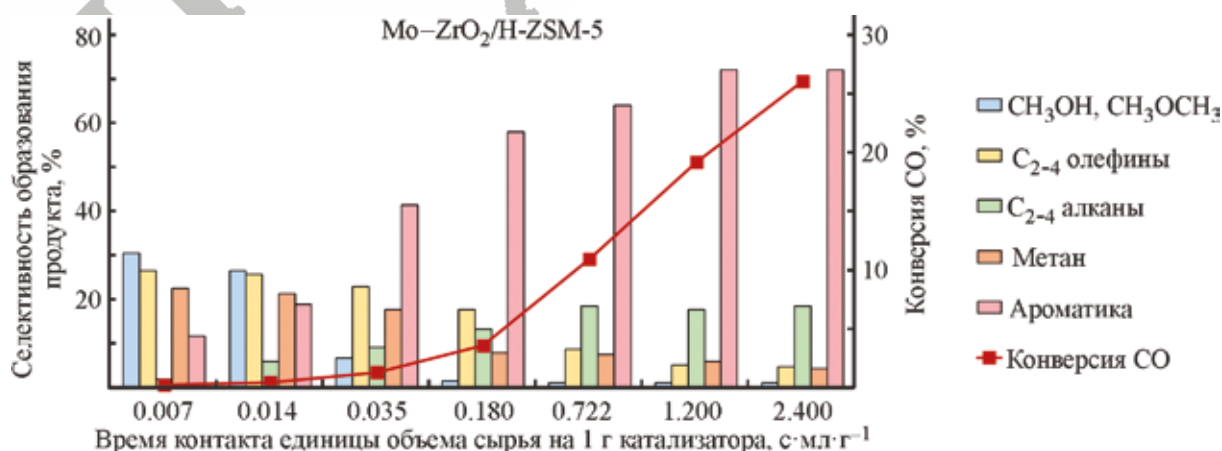


Рис. 6. Активность катализатора Mo-ZrO₂/ZSM-5 при различном времени контакта с сырьем (H₂/CO = 2, P = 3 MPa, T = 400°C) (по данным работы [4]).

* Разрешение на публикацию получено 11.06.2020, © 2014 American Chemical Society.

матики во фракции C_{5+} увеличивается, растет доля ароматических соединений с большим соотношением C/H (три- и тетраметилбензолов, диметилнафталинов) [1, 16, 17]. В работе [17] было исследовано влияние величины объемной скорости подачи сырья в процессе превращения синтез-газа в ароматические углеводороды с использованием бифункциональных катализаторов на основе $Co-Ni-ZrO_2$ и ZSM-5. Было отмечено, что в то время как изменение объемной скорости подачи сырья при использовании $Co-Ni-ZrO_2$ (катализатора, используемого в синтезе Фишера-Тропша) почти не оказывает влияния на распределение углеводородов, в случае $Co-Ni-ZrO_2/ZSM-5$ этот параметр эксперимента становится значимым. Данный факт демонстрирует, что при изменении параметров, влияющих на время контакта сырья с катализатором, цеолитный компонент играет решающую роль в изменении распределения продуктов.

С увеличением соотношения H_2/CO возрастает степень превращения CO , кроме того, наблюдается подавление реакции водяного газа и повышение выхода фракции C_{5+} [1, 4]. В работе [20] было показано, что увеличение доли H_2 способствует реакциям гидрирования и образованию метана и парафинов, в то время как повышение содержания CO обеспечивает больший выход ароматических веществ, поскольку более выгодными становятся реакции конденсации. Оптимальное отношение водорода к монооксиду углерода находится в диапазоне $H_2/CO = 1-2$ (моль/моль) (рис. 7).

Важную роль в сохранении стабильности и активности катализатора играет расстояние между активными компонентами бифункционального катализатора, поскольку это один из способов регулирования диффузионных ограничений. Реализация процесса превращения синтез-газа в ароматические соедине-

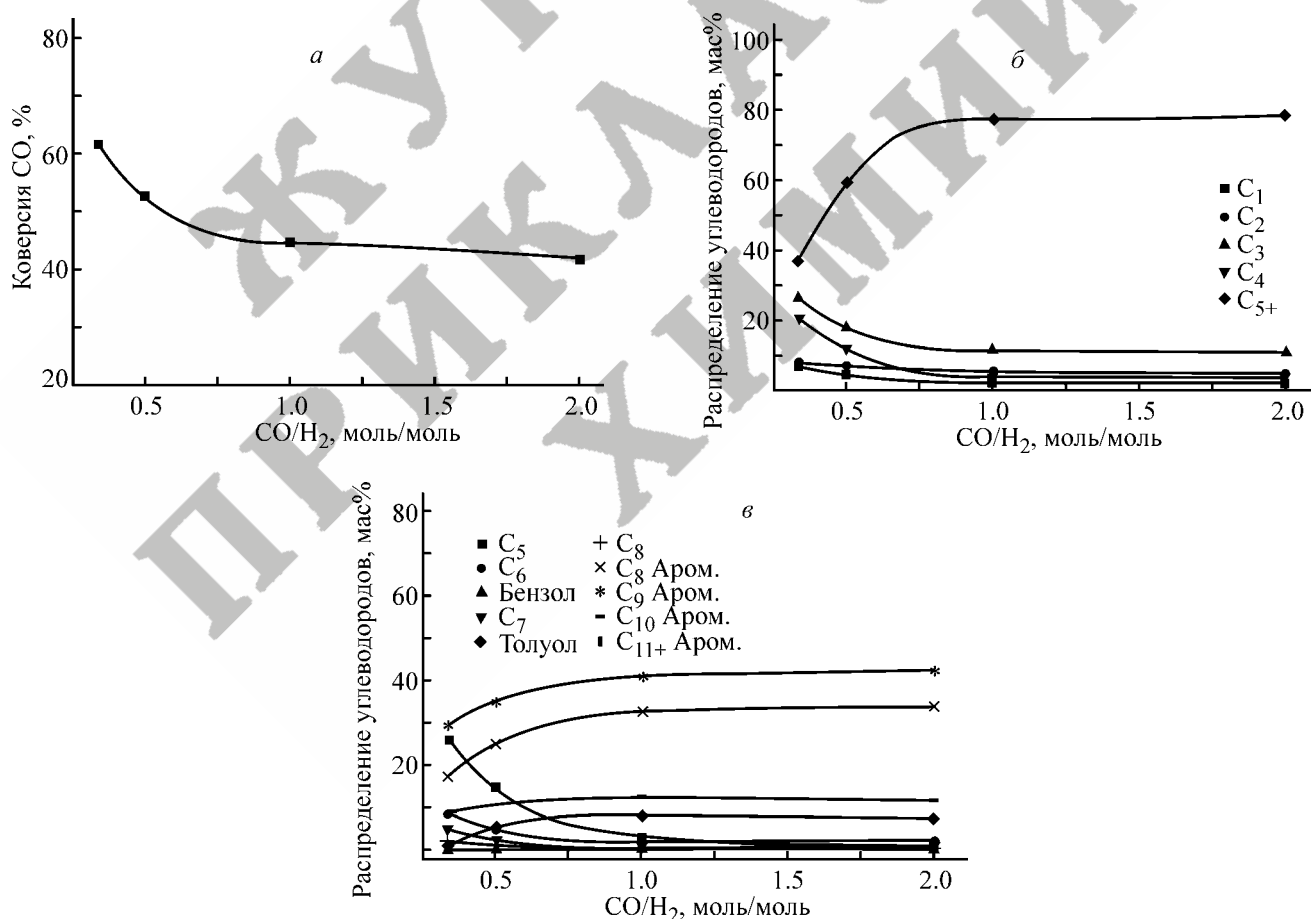


Рис. 7. Влияние отношения CO/H_2 на конверсию CO (а), распределение продуктов реакции (б), распределение компонентов фракции C_{5+} (в) ($T = 400^\circ C$, $P = 30$ атм) [20].*

* Разрешение на публикацию получено 11.06.2020, © 1997 American Chemical Society.

ния возможна в реакторах как с одним, так и с двумя слоями катализатора [21, 22] (рис. 8).

В реакторе с двумя слоями катализатора вначале происходит превращение синтез-газа в интермедиаты на первом слое, а затем протекает образование ароматических углеводородов на втором слое катализатора. Однако данный способ проведения процесса имеет существенный недостаток: из-за большого расстояния между двумя типами активных центров как конверсия СО, так и общий выход ароматических углеводородов достаточно низкие. Это справедливо при образовании в качестве интермедиата как метанола, так и олефинов. В первом случае низкий выход ароматических соединений связан с низкой конверсией СО на первом слое катализатора. Это в свою очередь обуславливается термодинамическими ограничениями реакции синтеза метанола и потерей активности катализаторов при температурах выше 350°C, необходимых для получения ароматических соединений из метанола [23]. Во втором случае образующиеся на металлических активных центрах олефины успевают вступить в реакцию с водородом до перехода на кислотные центры катализатора, и основными продуктами реакции становятся насыщенные углеводороды [24]. Отметим, что проведение процесса в реакторе с двумя слоями катализатора имеет и свои преимущества. Например, в таком реакторе можно настраивать температурный режим для каждого активного компонента и проводить регенерацию катализаторов.

Близость компонентов катализатора может быть обеспечена либо механическим смешением (гранул или порошков), либо иммобилизацией металла на поверхности цеолита. При механическом смешении размер гранул играет критическую роль [4, 21, 25]. Уменьшение размера гранул бифункционального катализатора, состоящего из ZnCrO_x и ZSM-5, с

0.45–0.90 мм до 20–50 нм в случае ZnCrO_x и 2–4 мкм в случае кристаллитов ZSM-5 позволили добиться увеличения выхода ароматических углеводородов с 21.5 до 54.5% [25]. При близком расположении компонентов катализатора образующиеся на активных центрах металла интермедиаты легко диффундируют в поры цеолитного компонента, что способствует повышению конверсии СО и выхода ароматических соединений. Внедрение металлов в структуру цеолита также препятствует их спеканию. Тем не менее тесный контакт активных центров металла и поверхности цеолита может приводить к обмену протонами между ними и блокированию кислотных центров носителя [26–28]. В результате этого снижается конверсия СО и возрастает выход метана.

Влияние структуры носителя

Влияние пористой структуры. Для получения ароматических соединений из синтез-газа необходимо наличие кислотного компонента в составе катализаторов, отвечающего за олигомеризацию, циклизацию и ароматизацию продуктов взаимодействия СО и H_2 . Чаще всего в данном процессе используют цеолиты, а именно цеолит со структурой MFI (типа ZSM-5) и морденит (MOR).

Впервые гибридные материалы, объединяющие традиционные катализаторы Фишера–Тропша и синтеза метанола из синтез-газа с цеолитами, были получены в 1979 г. исследователями из Mobil Oil Corporation. Синтезированные материалы проявляли активность как в превращении оксида углерода и водорода в метанол или углеводороды, так и их дальнейшей конверсии в ароматические продукты [29, 30]. Крайне важным результатом стало снятие ограничений распределения получаемых продуктов реакции по числу атомов углерода, накладываемых степенной зависимостью, называемой распределением Андерсона–Шульца–Флори и традиционно используемой для прогнозирования распределения продуктов конверсии синтез-газа.

Иммобилизация переходных металлов (Fe, Zr и Zn–Cr) в поры ZSM-5 существенно смещает распределение получаемых углеводородов в сторону ароматических веществ бензинового ряда (C_6 – C_{10}) с подавлением образования олефинов и оксигенатов [29]. Образующиеся на поверхности металлов интермедиаты — олефины и оксигенаты — претерпевают дальнейшие превращения на кислотных центрах цеолитов до того, как смогут диффундировать из внутреннего пространства пор в реакционную среду. Ключевую роль в данных превращениях играют особенности

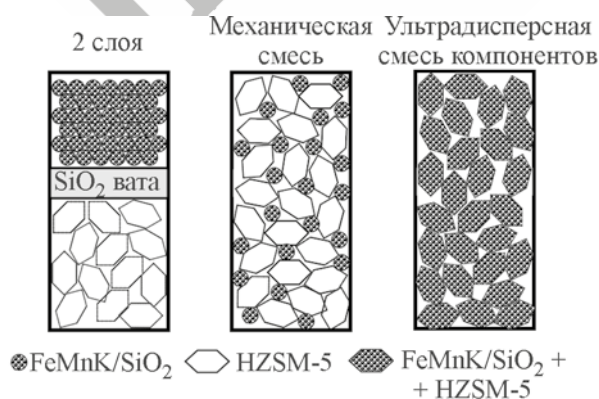


Рис. 8. Примеры расположения компонентов бифункционального катализатора относительно друг друга в одном реакторе (адаптировано из работы [22]).

строения пористой структуры цеолитов. Так, при формировании кристаллической структуры цеолита ZSM-5 (средний размер пор ~ 5.5 Å) образуется система пересекающихся под прямыми углами каналов, имеющих в сечении форму 10-членных колец. Данная система состоит из прямых и «синусоидальных» каналов. Прямые каналы имеют в сечении форму почти правильного круга (5.4×5.6 Å), а сечение синусоидальных каналов имеет форму эллипса (5.1×5.5 Å).

Благодаря подобному строению пористой структуры молекулы интермедиатов входят в цеолит по синусоидальным каналам, не испытывая диффузионных ограничений, а продукты выходят из материала по линейным каналам [24]. Следует отметить, что форма каналов ZSM-5 облегчает диффузию линейных углеводородов и затрудняет ее для разветвленных, что позволяет добиваться селективности по геометрии молекулы, в частности, образование *пара*-ксилола становится более предпочтительным по сравнению с другими продуктами ароматического ряда (рис. 9) [19, 27, 31].

Морденит (цеолит MOR) обладает схожими свойствами с цеолитом MFI (типа ZSM-5). Так, цеолит ZSM-5 обладает обратной мордениту топологией (MFI — mordenite frame inverted topology); структура морденита также содержит каналы двух разных диаметров. Основной тип каналов имеет размеры 6.5×7.0 Å, они разделены вторым типом «синусоидальных» каналов с размерами 2.6×5.7 Å [33]. Таким образом, цеолит MOR обладает большими по сравнению с цеолитом ZSM-5 порами, что приводит к

образованию в ходе реакций более разветвленных продуктов (C_{11+}), а в некоторых случаях и значительных количеств метана [29].

В работе [34] на примере Fe- и Zr-содержащих катализаторов было показано, что использование данных цеолитов в качестве компонента катализатора существенно повышает выход ароматических углеводородов. Так, превращение синтез-газа на катализаторе Fe/Al₂O₃ приводит к преимущественному образованию олефинов в качестве продуктов реакции. Также в продуктах обнаружено значительное (до 14%) содержание оксигенатов. Добавление к данному катализатору цеолита ZSM-5 путем физического смешивания двух материалов приводит к увеличению общей конверсии CO, при этом резко возрастает содержание ароматических углеводородов БТК-фракции (до 25% от общего содержания продуктов фракции C_{5+}), снижается количество олефинов и кислородсодержащих соединений.

Аналогичная картина наблюдается при сравнении циркониевых катализаторов на основе силикагеля и цеолитов ZSM-5 и MOR. В случае катализатора Zr/SiO₂ около трети продуктов составляют кислородсодержащие соединения, а остальную часть — углеводороды, среди которых около 11% — олефины различного строения. Содержание ароматических углеводородов в C_{5+} -фракции составляет около 54%, а доля C_6 – C_{10} -углеводородов среди них — около 46%. При проведении реакции с MOR уменьшается содержание оксо-продуктов процесса (до 4%) и

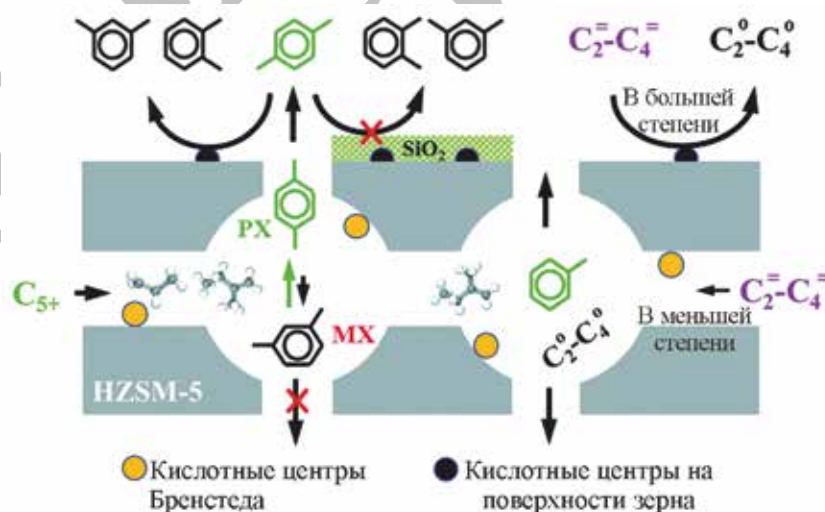


Рис. 9. Предполагаемый механизм образования ароматических углеводородов в порах цеолита ZSM-5 из легких углеводородов с последующей изомеризацией и гидрированием полученных продуктов на внешних кислотных центрах цеолита [32].*

* Разрешение на публикацию получено 11.06.2020, © 2011 Royal Society of Chemistry.

олефинов (до 8%), а подавляющее большинство (до 95%) продуктов в C_{5+} -фракции составляют ароматические углеводороды. Наилучшие результаты были получены в реакции с катализатором $Zr + ZSM-5$, при использовании которого достигалось до 14% конверсии CO практически селективно в ароматические углеводороды C_6-C_{10} -ряда.

Также в процессе конверсии синтез-газа в ароматические продукты были исследованы цинк-хромовые катализаторы, которые отличаются наивысшими показателями конверсии CO в продукты реакции. При использовании SiO_2 в качестве носителя основными продуктами становятся метанол и диметилвый эфир, в меньшей степени — легкие углеводороды C_1-C_4 -фракции. Применение ZSM-5 позволяет повысить конверсию CO с 19 до 38% с высоким выходом ароматических соединений: доля фракции C_{5+} в продуктах реакции составляет 72%, и она практически полностью состоит из ароматических углеводородов. Общий выход ароматических соединений на данном материале наивысший среди рассматриваемых катализаторов (около 27%).

Влияние кислотности носителя. Кислотность цеолитов — одно из важнейших свойств данных материалов. По природе кислотные центры делят на два типа — Бренстеда и Льюиса. Как правило, наибольшую активность в кислотно-катализируемых реакциях проявляет первый тип кислотных центров, который обеспечивается протонами, находящимися вблизи алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита и компенсирующими их отрицательный заряд. Сила

связи данных протонов с поверхностью цеолита и их количество определяет кислотные свойства материала. Данные параметры помимо химического состава цеолита (отношения Si/Al) и присутствия ионообменных катионов во многом зависят от структуры цеолита и его степени кристалличности.

Для получения ароматических соединений из синтез-газа необходим подбор оптимальной кислотности применяемого катализатора. При слишком низкой кислотности цеолита процесс будет протекать достаточно медленно, причем в некоторых случаях распределение продуктов смещается в сторону углеводородов бензинового ряда (олефинов и изоалканов) [1]. Если же цеолит будет обладать высокой кислотностью, то скорость образования ароматических соединений будет выше [35]. Однако слишком высокая кислотность может стать причиной закоксовывания носителя, гидрирования алкеновых интермедиатов до парафинов, а также усиления процессов крекинга [3, 4, 21].

Один из способов контроля кислотности материала — подбор необходимого химического состава катализатора, или отношения SiO_2/Al_2O_3 . Кислотность материала повышается с ростом содержания алюминия в образце, т. е. с уменьшением отношения Si/Al . На рис. 10 приведена зависимость конверсии CO в продукты реакции от состава цеолита при использовании катализатора $ZnCrO_x-ZSM-5$ [25]. В интервале отношения SiO_2/Al_2O_3 от 0 до 150 наблюдается линейный рост как конверсии CO, так и выхода ароматических углеводородов, а максимальные значения данных показателей были получены

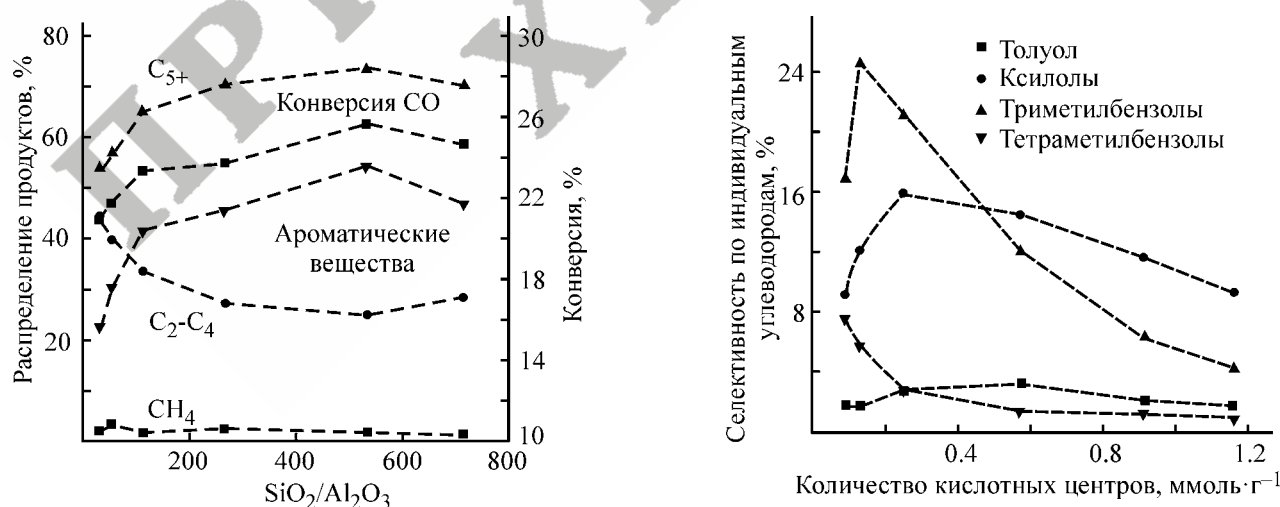


Рис. 10. Превращение синтез-газа на катализаторе $ZnCrO_x-ZSM-5$.

Слева — распределение продуктов в зависимости от состава цеолита; справа — влияние кислотности цеолита на выход соответствующих алкилбензолов [25].*

* Разрешение на публикацию получено 11.06.2020, © 1996 Royal Society of Chemistry.

при отношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ около 550. Дальнейшее увеличение отношения оксидов приводит к уменьшению выхода жидких углеводородов и ароматических соединений. Слишком высокая кислотность цеолита больше способствует реакциям крекинга. Кроме того, на распределение ароматических углеводородов значительным образом влияет плотность кислотных центров обоих типов в материале. Полиметилбензолы преобладают при низких значениях плотности; ее повышение сопровождается увеличением выхода более легких продуктов, таких как ксилолы и толуол. В то же время дальнейшее увеличение силы кислотных центров приводит к уменьшению селективности по ароматическим соединениям.

Регулировать кислотность цеолита можно введением металлов в его структуру, поскольку они способны блокировать кислотные центры. В работе [36] показано, что введение в ZSM-5 железа уменьшает количество как сильных, так и слабых кислотных центров, снижая кислотность катализаторов (рис. 11). При этом количество бренстедовских кислотных центров уменьшалось, а льюисовских — возрастало, а зависимость отношения количества первых центров ко вторым от содержания железа носила линейный характер. Аналогично результатам, указанным выше, уменьшение кислотности материала приводило к увеличению выхода ароматических соединений. Авторы статьи объясняют полученные результаты уменьшением числа бренстедовских кислотных центров, ответственных за крекинг углеводородов с образованием более легких продуктов, и ростом числа

льюисовских кислотных центров, способствующих дегидрированию и соответственно образованию ароматических соединений [21]. В то же время распределение ароматических продуктов реакции практически не зависит от содержания железа в катализаторе.

В работе [37] цеолит ZSM-5 модифицировали никелем и ниобием для уменьшения его кислотности и увеличения выхода углеводородов БТК-фракции (рис. 12). Как в случае катализаторов на основе железа, так и в случае катализаторов на основе оксидов Cu, Zn и Al (CZA) использование модифицированных цеолитов повышает выход ароматических продуктов реакции. При этом наиболее эффективными в селективном получении углеводородов БТК-фракции оказались катализаторы на основе Ni-модифицированного цеолита ZSM-5.

В ряде работ поверхность цеолита ZSM-5 была модифицирована галлием и палладием. Так, введение галлия в структуру ZSM-5 позволяет получить катализатор, проявляющий значительно большую селективность в превращении синтез-газа в ароматические углеводороды (она возрастала с 7 до 40%) [38]. Однако конверсия CO на данном катализаторе значительно ниже, чем на цеолите ZSM-5, а с ростом температуры увеличивается доля неароматических жидких углеводородов в продуктах реакции. Также катализаторы на основе Ga-ZSM-5 быстрее теряют активность в ходе процесса.

Похожие результаты были получены в работе [39]. Активность катализаторов на основе железа и материалов ZSM-5, Ga-ZSM-5 и Pd-ZSM-5 в превраще-

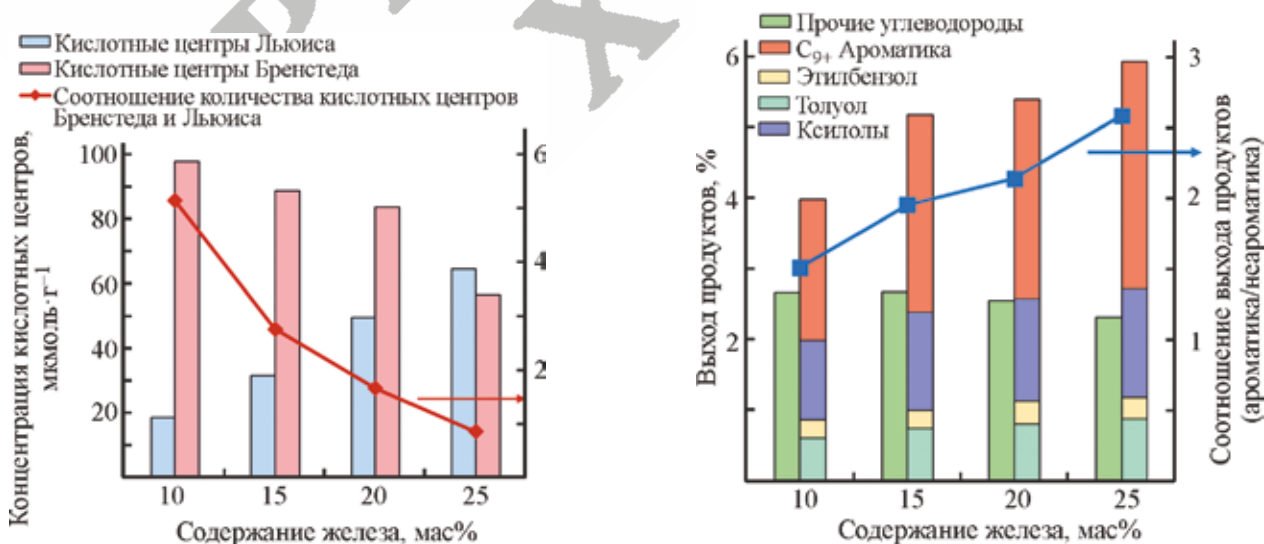


Рис. 11. Содержание льюисовских и бренстедовских кислотных центров в катализаторах типа Fe/ZSM-5 с различным содержанием железа и результаты конверсии синтез-газа в продукты с участием данных катализаторов (адаптировано из работы [36]).

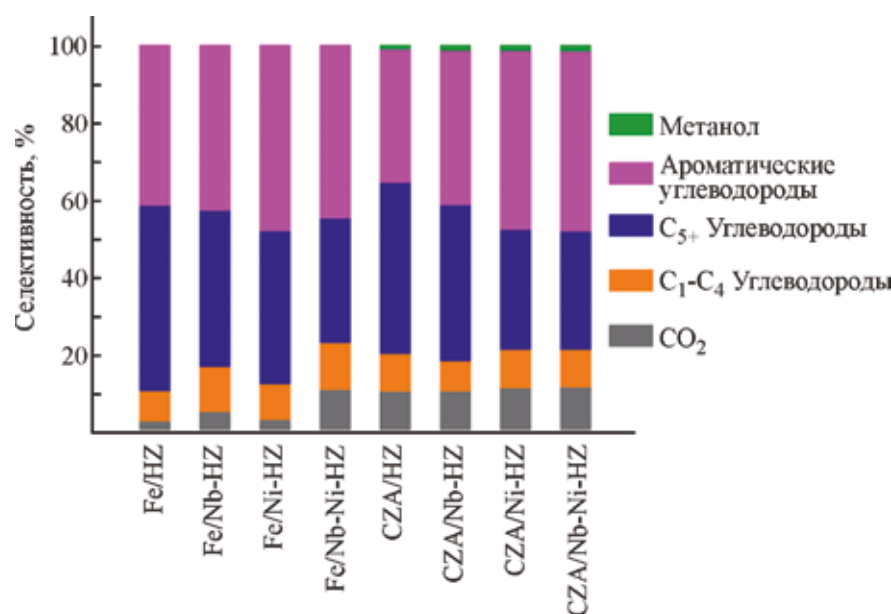


Рис. 12. Распределение продуктов реакции на катализаторах на основе модифицированных цеолитов ZSM-5 и Fe₂O₃-SiO₂ и CuO-ZnO-Al₂O₃ [37].*

нии CO соизмерима, при этом добавление металлов способствует образованию легких углеводородов (C₂-C₁₂). Кроме того, использование катализатора, содержащего палладий, приводит к большему образованию алканов в C₂-C₄-фракции (отношение олефинов к алканам O/A = 0.03), чем при использовании немодифицированного катализатора (O/A = 0.59) и катализатора на основе галлия (O/A = 1.11). Авторы связывают данные результаты с наличием собственной кислотности у галлия, а также с активностью палладия в гидрировании и изомеризации олефинов. По этим же причинам катализаторы на основе Ga-ZSM-5 проявляют изначально большую селективность в получении из синтез-газа ароматических углеводородов, но и быстрее подвергаются дезактивации из-за образования кокса в порах ZSM-5 (рис. 13). Палладиевые катализаторы, напротив, проявили наибольшую устойчивость в ходе процесса.

Кислотные центры в цеолитах содержатся как в порах материала, так и на его внешней поверхности. Последние также проявляют активность в кислотно-катализируемых процессах, однако они менее селективны и способствуют получению полизамещенных ароматических соединений. Блокирование данных центров способно повысить селективность катализаторов в получении углеводородов БТК-фракции, в особенности *пара*-ксилола, хотя общая конверсия CO может при этом уменьшиться (рис. 9).

Подобной стратегии придерживались авторы исследования [21] при создании хром-цинкового гибридного катализатора Cr/Zn-Zn/Z5@S1 на основе цеолита ZSM-5 для прямого синтеза *пара*-ксилола из синтез-газа. Нанесение на поверхность цеолита силикалата-1 приводило к уменьшению конверсии CO в продукты реакции с 60–65 до 55%, но также и повышало выход ксилолов с 17 до 36%. Отмечается, что концентрация кислотных центров в материалах Z5@S1 и Zn/Z5@S1, покрытых силикатной оболочкой, ниже, чем у исходных материалов Z5 и Zn/Z5, что доказывает эффективность нанесения на поверхность кристаллов цеолита оболочки из SiO₂.

В работе [32] отмечено, что модификация поверхности ZSM-5 SiO₂ более эффективна, чем промотирование цинком, и способствует подавлению протекания процессов изомеризации ксилолов на поверхности цеолита (рис. 14). Аналогичные результаты авторы работы получили и при проведении реакции с *n*-этилтолуолом. Так, селективность катализатора на основе системы FeMn-ZSM-5 повышается с 20 в случае немодифицированного катализатора до 65% в случае катализатора FeMn-5Zn-ZSM-5@Si-2, в котором цеолит ZSM-5 был модифицирован цинком и дважды покрыт SiO₂.

Тем не менее слишком большой слой SiO₂ осложняет диффузию субстратов к кислым центрам в порах ZSM-5, снижая выход ароматических соединений и жидких углеводородов в целом. Из-за диффузионных

* Разрешение на публикацию получено 11.06.2020, © 2017 American Chemical Society.

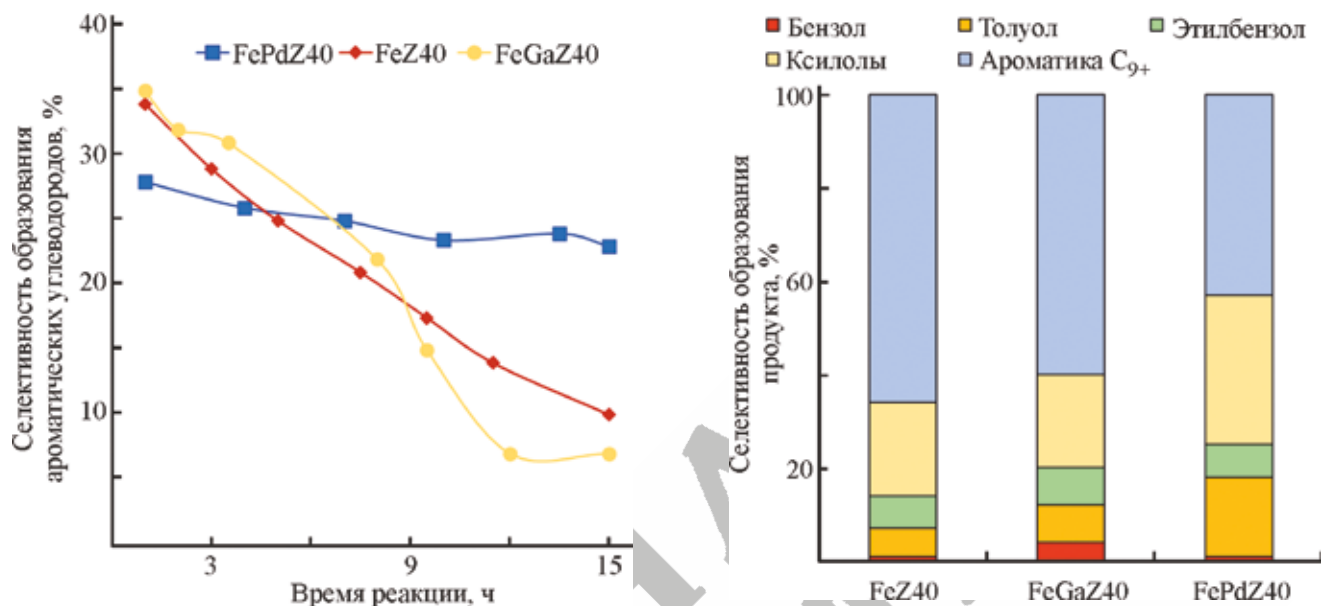


Рис. 13. Селективность образования ароматических углеводородов (слева) и их распределение в продуктах реакции (справа) в конверсии синтез-газа в арены с участием катализаторов FeZ40, FeGaZ40 и FePdZ40 (по данным [39]).

осложнений продукты реакции содержат значительно больше легких углеводородов, которые не успевают подвергаться ароматизации в порах цеолита ZSM-5. Так, выход ароматических соединений уменьшается с 33.6 в реакции с катализатором с однократным нанесением на цеолит покрытия из SiO₂ до 24.5% с трех-

кратным нанесением покрытия, а доля ароматических углеводородов в жидких продуктах реакции падает с 93 до 87%. Таким образом, нанесение покрытия на кристаллы цеолита требует подбора точных условий проведения реакции для контроля толщины получаемого покрытия.

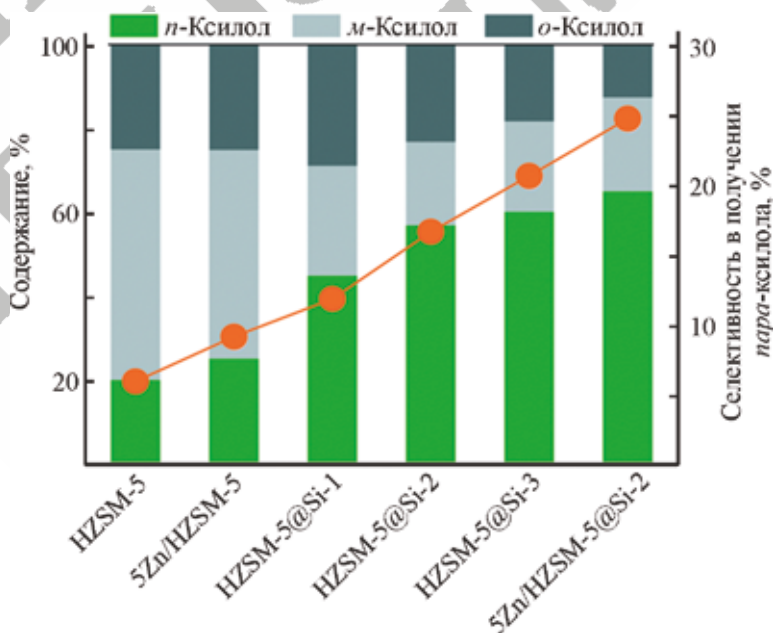


Рис. 14. Содержание *para*-, *meta*- и *ortho*-ксилолов и селективность образования *para*-ксилола в ароматических продуктах реакции на бифункциональных FeMn–ZSM-5 катализаторах, содержащих различные модификации цеолита ZSM-5 [32].*

* Разрешение на публикацию получено 11.06.2020, © 2011 Royal Society of Chemistry.

Помимо прямого блокирования кислотных центров цеолитов уменьшение их кислотности возможно при обработке щелочами [35, 40]. Кроме изменения кислотности материалов данные процедуры способствуют образованию дополнительных пор и полостей в цеолите вследствие десиликации. Структуры, которые содержат как микро-, так и мезопоры, называются иерархическими. Наличие мезопор в структуре может способствовать улучшению активности и стабильности катализатора, поскольку процессы диффузии будут менее затрудненными даже при определенной степени коксования. Удаление кислотных центров происходит за счет частичного вымывания алюминия и, таким образом, создания дефектов в решетке цеолита. В работе [40] показано, что катализатор $\text{FeZnNa}@0.6\text{ZSM-5a}$, для которого ZSM-5 был последовательно обработан 0.6 M NaOH и 1 M NH_4NO_3 для обеспечения протонного обмена, позволяет получать значительный выход ароматических углеводородов (50.6%) при сохранении конверсии CO, составляющей 88.8%. Концентрация щелочного раствора должна тщательно регулироваться. Так, катализатор на основе цеолита, обработанного 2 M NaOH, демонстрирует значительное снижение селективности по ароматическим соединениям (26.9%), хотя конверсия CO оставалась довольно высокой. Данный результат обусловлен избыточной десиликацией, в результате которой кислотность материала, напротив, увеличивается. Тем не менее отмечается, что образование мезопор в структуре цеолита не всегда помогает увеличить активность катализатора за счет упрощения диффузии реагентов [35]. Кислотные центры цеолита могут стать слишком доступными для интермедиатов, в результате чего преобладающим процессом на них становится крекинг, а не ароматизация.

Влияние активной фазы катализатора

Наиболее используемыми в синтезе ароматических мономеров из синтез-газа являются активные фазы классического процесса Фишера–Тропша (Fe, Co, Ni) и процесса получения метанола (Zn, Cu, Pd). В зависимости от природы металла, его активной фазы и распределения на поверхности носителя может быть получен разный состав ароматических углеводородов.

Выбор активной фазы и промотора в бифункциональном катализаторе играет решающую роль в том, каким будет класс образующегося промежуточного соединения, а от этого зависит распределение продуктов реакции [16, 37, 41]. Например, оксиды железа способствуют селективному получению главным образом БТК-фракции через промежуточное обра-

зование алкенов [37], в то время как Cu–Zn–Al [37] или Pd–Zn–Al [41] дают по большей части полиметилбензолы (например, 1,2,4,5-тетраметилбензол), в качестве интермедиатов в данном случае выступают метанол или диметилвый эфир.

Катализаторы на основе железа являются одними из наиболее используемых для синтеза ароматических мономеров из синтез-газа, поскольку оптимальная температура синтеза Фишера–Тропша крайне близка к температурам олигомеризации, крекинга, изомеризации и дегидроциклизации на носителе ZSM-5, что позволяет избежать дополнительной настройки параметров процесса [16, 24, 42, 43]. Следует отметить роль фазы карбидов железа (Fe_xC_y), обеспечивающей высокую активность и стабильность катализаторов даже при температурах, повышенных по сравнению с условиями синтеза углеводородов бензинового ряда $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ и легких олефинов [37]. Катализаторы синтеза Фишера–Тропша содержат по большей части гематит (Fe_2O_3), который при высоких температурах под действием молекулярного водорода и (или) при карбонизации в атмосфере синтез-газа восстанавливается [8]. Степень восстановления и карбидизации катализатора зависит от типа прекурсора, использовавшегося при его создании, а уже восстановленные частицы железа в присутствии кислотного компонента хуже переходят в карбидную фазу [1, 44–47].

Добавление к железосодержащим катализаторам щелочных промоторов (K, Na) способствует увеличению основности поверхности катализатора, степени карбонизации и, как следствие, скорости образования олефиновых интермедиатов [14, 35, 40]. Поскольку последние подвергаются непрерывному преобразованию на поверхности ZSM-5, выход ароматических соединений также возрастает. Mobil Oil Corporation обладает патентом США по селективному получению углеводородов бензиновой фракции, включая ароматические, из синтез-газа на сплаве железа с различными промоторами (катализатор синтеза аммиака), смешанном с ZSM-5 [48]. Сплав обычно изготавливается посредством механического смешения Fe_2O_3 с промоторами, например, KNO_3 и последующего сплавления при температуре $\sim 1500^\circ\text{C}$ [49]. Промотированный калием композитный катализатор демонстрирует высокую конверсию CO ($\sim 95\%$) с выходом ароматических мономеров ряда $\text{C}_6\text{--C}_{10}$, достигающим 40 мас% [30], что выше, чем у непромотированного [29]. Хотя промотированные катализаторы стабильнее, а скорость образования метана на них ниже, они также обладают существенным недостатком. Во многих случаях происходит миграция

катионов щелочного металла к поверхности ZSM-5, которая приводит к блокировке кислотных центров на поверхности носителя и, как следствие, меньшему выходу ароматических соединений [19, 27, 31, 50].

Недостатком использования Fe в качестве активной фазы является протекание реакции водяного газа, что отрицательно сказывается на образовании ароматических веществ. Промотированные палладием [16] или марганцем [1] железные катализаторы показывают более низкий выход CO_2 , чем непромотированные, что демонстрирует возможность контроля реакции водяного газа добавками промоторов. Тем не менее общий выход ароматических соединений фракции C_{5+} довольно низок по сравнению с другими бифункциональными катализаторами.

Следует отметить, что промотирование способно влиять на механизм реакции. Добавление палладия к железному катализатору способствует образованию бензола и толуола через формирование C_{22}OH , в то время как в реакциях с использованием монометаллических железных катализаторов в качестве интермедиатов выступают олефины (рис. 15) [16, 51].

Использование бифункциональных катализаторов на основе кобальта (другой популярной активной фазы процесса Фишера–Тропша) в процессе превращения синтез-газа в ароматические мономеры затруднено, поскольку при температурах более 300°C метан становится доминирующим продуктом реакции [1, 43]. Добавление небольших количеств (0.4–3 мас%) оксидов Mg, Zr, La и Th не увеличивает селективность по ароматическому ряду, поскольку способствует уменьшению числа бренстедовских кислотных центров [46, 52]. В работах [17, 53, 54] исследовали изменение распределения продуктов реакции на катализаторе синтеза Фишера–Тропша Co–Ni–ZrO₂ и на бифункциональном катализаторе Co–Ni–ZrO₂/

ZSM-5, в случае последнего наблюдалось подавление образования алифатических углеводородов в пользу ароматических. Выход ароматических соединений при его использовании (~20–29 мас%) сопоставим с монометаллическим катализатором Co–ZSM-5, однако конверсия CO в целом крайне низкая (9–11%). Тем не менее бифункциональный катализатор Co–Ni–ZrO₂/ZSM-5 позволяет получать широкий ряд ароматических соединений: толуол (19.9 мас%), ксилолы и этилбензол (36.1 мас%), а также прочие алкилбензолы (33.7 мас%).

По сравнению с катализаторами на основе кобальта активные фазы, обычно используемые в синтезе метанола (Zn, Cr, Cu), больше способствуют получению ароматических веществ из синтез-газа. Основными промежуточными соединениями для каталитических систем на основе палладия и меди, например, Pd–SiO₂/ZSM-5 [55–57] или Cu/ZSM-5 [58] являются метанол и диметилловый эфир, а продуктами — различные полизамещенные ароматические углеводороды — тетра-, пента- и гексаметилбензолы. Добавление промоторов, например, модификация ZSM-5 MnCl₂, помогает сместить распределение продуктов процесса в сторону ксилолов и толуола [59].

Следует отметить, что использование традиционных катализаторов синтеза метанола, таких как оксиды Cr–Zn, Pd–Zn и Cu–Zn, затрудняет реакцию водяного газа, в результате которой сильно возрастает выход CO_2 (~40–75%) и снижается выход ароматических углеводородов (~25%). Кроме того, при проведении процесса на бифункциональных катализаторах на основе Pd и Cu–Zn значительную долю в продуктах превращения составляют оксигенаты и низкомолекулярные парафины, образующиеся вследствие высокой активности данных металлов в реакции гидрирования [20, 29, 41, 60, 61].

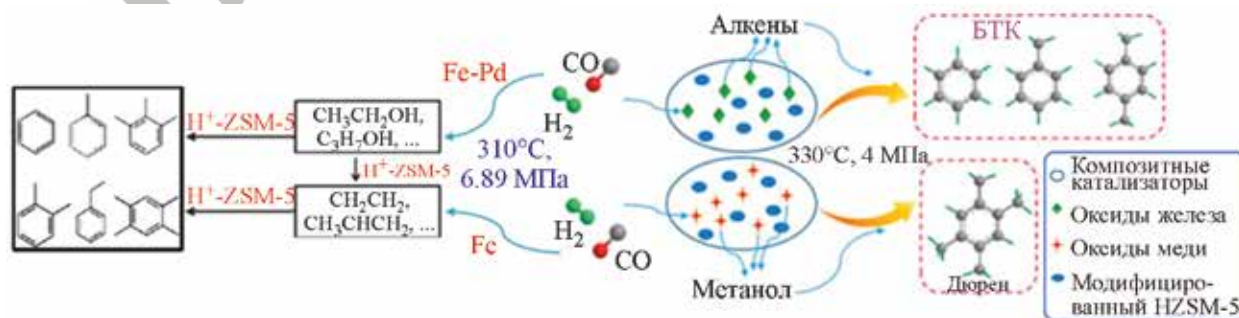


Рис. 15. Образование ароматических соединений через различные интермедиаты на Fe- и Cu-содержащих бифункциональных катализаторах [16, 37].*

* Разрешение на публикацию получено 11.06.2020, © 2017 American Chemical Society, © 2014 American Chemical Society.

Катализаторы на основе Cr–Zn в качестве промежуточного соединения дают либо кетен CH_2CO , получаемый взаимодействием CH_2 и CO [25], либо метанол [21], из которых впоследствии образуется широкий ряд ароматических соединений с преобладанием ксилолов. Кроме того, катализаторы Cr–Zn/ZSM-5 [20] и Zn–ZrO₂/ZSM-5 [4] способны к полному преобразованию данных интермедиатов в ароматические вещества, что происходит благодаря объединенному действию кислотных центров носителя и оксидов металлов слабой кислотной природы.

Впервые оксиды Zn–Cr использовали для синтеза бифункциональных катализаторов процесса превращения синтез-газа в ароматические соединения в работе [34]. При $T = 700$ К и $P = 80$ атм на катализаторе Zn–Cr/ZSM-5 удалось добиться высокой селективности по ароматическим углеводородам (~70%). В дальнейших работах показано, что хотя конверсия CO снижается с уменьшением отношения Zn/Cr в катализаторе, селективность по ароматическим продуктам при этом возрастает [20, 61]. Металлическая фаза катализатора ZnO–Cr₂O₃ + ZSM-5 состоит из Cr₂O₃ и ZnCr₂O₄. Превращение синтез-газа в метанол осуществляется преимущественно на Cr₂O₃, однако фаза ZnCr₂O₄ вносит значительный вклад в удельную площадь поверхности, величина которой напрямую влияет на активность. Авторы статьи [25] сообщают о синтезе катализатора ZnCrO_x/ZSM-5, позволяющего получать ароматические углеводороды с селективностью 73.9% при конверсии CO 16% ($T = 623$ К, $P = 40$ атм). Катализатор оставался стабильным на протяжении 100 ч реакции.

Несмотря на значительные достижения в процессе прямого получения ароматических веществ из синтез-газа, вопрос контроля селективности все еще остается нерешенным. Авторами работы [4]

предложен процесс, обеспечивающий эффективное превращение синтез-газа с метанолом в качестве интермедиата в ароматические соединения на бифункциональном катализаторе Zn–ZrO₂/ZSM-5 с высокой селективностью. Активация CO осуществляется на наночастицах Zn–ZrO₂, в то время как C–C-сочетание метанола и диметилового эфира в олефины с последующим образованием ароматических мономеров происходит на ZSM-5. Селективный выход ароматических соединений стабилен до 1000 ч в потоке и достигает 81% при конверсии CO 21%. Авторы утверждают, что CO активируется на вакантных позициях ZrO₂, в то время как водород может быть активирован на распределенных по поверхности ZnO парах –Zn–O– путем гетеролитической диссоциации (рис. 16). Хотя сам по себе ZrO₂ обладает умеренной способностью к активации молекулы H₂, добавление кластеров Zn²⁺ или ZnO к ZrO₂ значительно способствует адсорбции H₂, что подтверждают данные термопрограммируемой сорбции/десорбции H₂. CO играет решающую роль для селективного образования ароматических веществ, поскольку промотирует дегидроциклизацию алкеновых интермедиатов, которая является скоростьюопределяющей стадией. Данный эффект наблюдали только на бифункциональном катализаторе Zn–ZrO₂/ZSM-5, ZSM-5 в отсутствие Zn–ZrO₂ его не проявлял.

В работе [62] синтезирован бифункциональный катализатор Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂/нано-ZSM-5, который позволяет добиться селективности по ароматическим углеводородам 83.1% при конверсии CO, равной 8.1%. Повышение температуры до 723 К позволяет добиться повышения конверсии CO до 22.4%, однако селективность по ароматическим веществам падает до 56.3%, при этом 54.4% ароматических соединений относится к БТК-фракции. Ключевую роль в

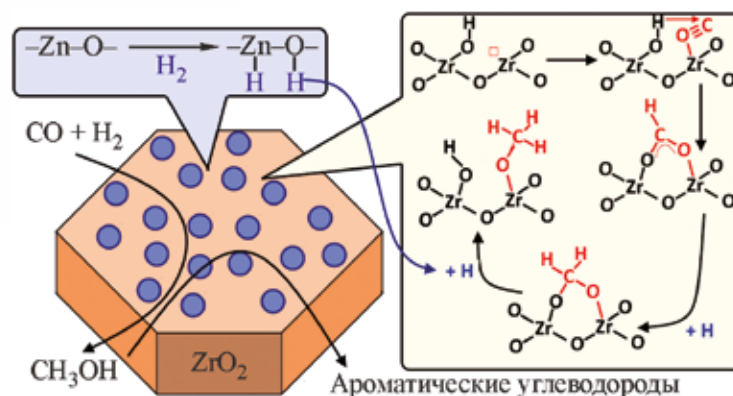


Рис. 16. Предполагаемые механизмы активации CO на ZrO₂ и H₂ на поверхности ZnO и механизм автопромоторирования молекулы CO во время превращения метанола в ароматические мономеры на катализаторе Zn–ZrO₂/ZSM-5 (адаптировано из работы [4]).

активации CO играют кислородные вакансии на поверхности $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$: высвобождение кислорода из кристаллической решетки способствует образованию оксигенатов, например кетена (CH_2CO) и метанола.

Хотя катализаторы на основе циркония позволяют получать ароматические углеводороды с высокой селективностью, их производительность остается довольно низкой. Умеренная по сравнению с Zn, Pd и Cu склонность оксида циркония к активации водорода — это, с одной стороны, большое преимущество, поскольку не происходит избыточного гидрирования CO до метана и образующихся интермедиатов до парафинов. С другой стороны, и образование метанола — промежуточного вещества — может быть затруднено, потому необходимо допирование ZrO_2 активирующими водород добавками. Авторами работы [63] было показано, что катализатор $\text{MoO}_x\text{-ZrO}_2/\text{ZSM-5}$ может обеспечивать довольно высокий выход целевых продуктов при сохранении селективности. При соотношении Mo/Zr в $\text{MoO}_x\text{-ZrO}_2$, равном 1:68, бифункциональный катализатор демонстрирует селективность по ароматическим веществам, равную 76%, при конверсии CO 22%. Присутствие MoO_x позволяет настроить оптимальный уровень активации водорода, который позволяет повысить конверсию CO без снижения селективности по ароматическим углеводородам, возникающего вследствие гидрирования промежуточных соединений.

Технико-экономические аспекты процесса

Как правило, большинство экспериментов по оценке свойств катализаторов проводится в проточных установках с неподвижным слоем бифункционального композитного катализатора и без рециркуляции сырья [64]. В этом случае можно определить начальную активность катализаторов, что позволяет достаточно просто провести сравнение свойств различных образцов катализаторов.

Образование как интермедиатов, так и ароматических углеводородов из них сопровождается выделением тепла: суммарный тепловой эффект может быть оценен на уровне $1200 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Высокий адиабатический разогрев потока приводит к перегреву катализатора. Как следствие, катализатор проявляет высокую начальную активность, но быстро дезактивируется в результате закоксуывания. Этому также способствует низкая скорость десорбции аренов с поверхности катализатора.

Скорость протекания реакций образования промежуточного вещества и его превращения в продукт на разных центрах, а также оптимальные условия

для проведения реакций — разные. Стадия синтеза аренов, как правило, требует большей температуры и давления ($P = 5\text{--}10 \text{ МПа}$, $T = 400\text{--}500^\circ\text{C}$) в сравнении со стадией конверсии CO ($P = 2\text{--}5 \text{ МПа}$, $T = 200\text{--}300^\circ\text{C}$). Несмотря на это, желание перейти к одностадийному синтезу ароматических соединений и создание композитных катализаторов обусловлено возникающими в случае проведения конверсии CO в две стадии ограничениями — термодинамическим равновесием (синтез метанола) или распределением Андерса–Шульца–Флори (синтез олефинов методом Фишера–Тропша). Проведение синтеза аренов из синтез-газа в одном реакторе позволяет сместить равновесие на первой стадии [3], что приводит к увеличению конверсии сырья, и уменьшить капитальные затраты процесса за счет исключения второго реакторного блока [65].

Основными проблемами при реализации процесса в промышленных масштабах являются низкая конверсия CO за проход ($\sim 20\text{--}40\%$) и относительно низкий выход ароматических соединений ($\sim 20\%$), а также высокий адиабатический разогрев и связанная с ним высокая скорость дезактивации катализатора.

Для решения указанных проблем могут быть использованы не только подходы, связанные с созданием инновационных каталитических систем, но и разработка новых технологических решений. Однако поскольку идея превращения синтез-газа в арены начала активно развиваться с 2015 г. и является относительно новой, в открытой научной литературе технологические аспекты, энергетика, экономический анализ, а также перспективы реализации технологии практически отсутствуют [66]. Вопросы аппаратного оформления процесса проработаны только в общих чертах и в основном представлены в патентной литературе. Патентный поиск показывает, что за последние 10 лет в области разработки катализаторов и способов осуществления процесса одностадийного синтеза ароматических соединений из синтез-газа опубликовано 45 патентов, из которых к способам и устройствам конверсии синтез-газа в ароматические углеводороды относятся всего 11, 9 из которых принадлежат китайским компаниям.

Одним из технологических приемов, позволяющим решить проблему увеличения конверсии CO, является проведение процесса в проточно-циркуляционных условиях [67] за счет возврата части непрореагировавшего сырья после стадии сепарации жидких продуктов обратно на вход реактора прямого синтеза аренов, аналогично процессам синтеза метанола и Фишера–Тропша. Проведение реакции в проточно-циркуляционном режиме приводит к уве-

личению линейной скорости потока в реакторе с неподвижным слоем катализатора, что положительно влияет на коэффициент внешней диффузии, как следствие, увеличивается скорость десорбции аренов с поверхности зерна катализатора. Таким образом, данное технологическое решение позволяет не только увеличить выход продукта и степень использования углерода, но и снизить адиабатический разогрев потока и увеличить срок службы катализатора до регенерации.

Для реализации непрерывного режима работы процесса в реакторе с неподвижным слоем в ряде патентов предлагают проведение синтеза аренов в параллельно соединенных реакторах, работающих попеременно в режиме реакции/регенерации [67–69]. Процесс разделяют на две стадии, каждая из которых работает в оптимальном по температуре и давлению режиме [68]. Селективность образования аренов при этом за счет увеличения температуры во втором реакторе может быть увеличена с 25 до 45% [70]. Двухреакторная схема позволяет независимо от первой стадии синтеза низших олефинов/метанола проводить регенерацию катализатора второй стадии — синтеза аренов [58].

Другим подходом к решению проблемы быстрой дезактивации катализатора может быть применение реактора с движущимся или псевдооживленным слоем катализатора [68, 69, 71–73]. Несмотря на частое упоминание в тексте и формуле изобретения о возможности реализации процесса в таких реакторах, примеров, демонстрирующих реакторное устройство и подтверждающих эффективность его работы, не приведено. Однако увеличение конверсии сырья и срока службы катализатора при переходе от стационарного слоя к псевдооживленному хорошо продемонстрировано на примере процесса метанирования синтез-газа на металлических катализаторах [74, 75].

Подавляющее большинство исследователей при создании новых каталитических систем для процесса прямой конверсии синтез-газа в ароматические углеводороды в первую очередь стремятся к достижению высоких значений селективности по ароматическим углеводородам. Однако технико-экономический анализ, проведенный в Департаменте химической инженерии университета Цинхуа [66], продемонстрировал, что селективность образования аренов оказывает незначительное влияние на общее потребление энергии и экономическую составляющую данного процесса. В то же время основным параметром, определяющим экономическую эффективность процесса, является именно конверсия CO. Согласно проведенному

анализу, капитальная стоимость установки мощностью 310 тыс. т/год по синтез-газу ($H_2/CO = 2$) при конверсии CO 50 и 80% оценивается в 50 и 30 млн \$ соответственно [66]. Также одним из возможных путей повышения эффективности STA-процесса может быть совместный синтез ароматических соединений с другими ценными продуктами, как, например, изопарафинами бензинового ряда.

Разработка технологической схемы процесса прямой конверсии синтез-газа в арены неразрывно связана с выбором катализатора исследуемой реакции. Тем не менее можно выделить следующие ключевые особенности технологической схемы и аппаратного оформления данного процесса, позволяющие достигать высокой степени использования углерода и проводить реакцию в непрерывном режиме: проточно-циркуляционный режим, проведение синтеза в одном реакторе на бифункциональных композитных катализаторах, применение реактора с псевдооживленным/движущимся слоем катализатора или серии реакторов с неподвижным слоем.

Заключение

Получение ароматических углеводородов из синтез-газа состоит из двух основных стадий, включающих превращение молекул CO и H_2 в промежуточные продукты — метанол, диметиловый эфир или олефины — и их последующее превращение в требуемые ароматические углеводороды. Состав и строение интермедиатов определяется используемым металлом, а также зависит от условий проведения процесса. Так, для катализаторов на основе цинка характерно образование метанола и диметилового эфира, в то время как для катализаторов на основе железа характерно образование олефинов. Наиболее перспективными для конверсии синтез-газа в интермедиаты могут считаться каталитические системы на основе железа, промотированного различными металлами (Na, K, Ca, Mg, Mn, Pd и т. п.), и системы на основе цинка, модифицированного цирконием.

Структура используемого носителя — цеолита — является определяющей в эффективности протекающей стадии ароматизации интермедиатов. Наиболее перспективными являются цеолиты ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12 и морденит за счет особого строения и геометрии пор, способствующих образованию ароматических углеводородов. Близкие по строению, но различающиеся по размеру пор материалы либо были неактивны в получении ароматических продуктов, либо проявляли существенно меньшую по сравнению с приведенными цеолитами активность.

Каталитические превращения интермедиатов в ароматические углеводороды происходят на кислотных центрах цеолитов. Наибольшую активность проявляют сильные кислотные центры, однако большая их концентрация приводит также к протеканию побочных процессов — коксования катализатора, крекинга уже образовавшихся продуктов. В связи с этим важен строгий контроль кислотности используемого цеолита. Кроме того, кислотные центры сосредоточены как на внутренней поверхности пор цеолитов, так и на внешней. Последние, будучи стерически более доступными для различных соединений, ответственны за протекание побочных процессов изомеризации уже полученных ароматических продуктов и гидрирования непредельных соединений. Следовательно, желательно уменьшать активность данных кислотных центров либо адсорбцией металлов, либо созданием дополнительной оболочки из, например, силикагеля.

Также положительно сказывается на активности катализатора наличие в нем мезопористых каналов, улучшающих транспорт субстратов к кислотным центрам цеолита и продуктов в реакционный объем. Создание данных мезопористых каналов в цеолитах возможно как направленным разрушением уже имеющейся структуры цеолита, так и применением специальных темплатов в ходе кристаллизации цеолита.

Наиболее эффективные условия проведения процесса во многом определяются составом активной фазы для превращения синтез-газа в интермедиаты. Использование катализаторов на основе железа, как правило, требует более низких температур процесса, чем использование катализаторов на основе цинка. С термодинамической точки зрения оптимальными считаются температурные режимы 350–500°C, желательно — 400–450°C при проведении процесса с применением катализаторов на основе цинка и 200–400°C — на основе железа. С увеличением доли водорода (увеличением отношения H_2/CO) увеличивается конверсия CO в продукты реакции, однако при этом увеличивается также содержание в продуктах реакции насыщенных продуктов — метана и парафинов. Оптимальное отношение H_2/CO лежит в пределах от 1 до 2. Давление в системе также влияет на выход ароматических продуктов и конверсию CO: повышение давления способствует, с одной стороны, конверсии CO в интермедиаты, с другой — росту доли CO_2 в продуктах реакции. Кроме того, с увеличением давления возрастает выход жидких продуктов (C_5+), однако при этом уменьшается селективность образования ароматических углеводородов из-за бо-

лее активно протекающих процессов гидрирования и изомеризации. В то же время проведение процесса при низких давлениях способствует более быстрой дезактивации катализатора из-за коксообразования в порах цеолитов.

Скорость подачи сырья влияет на распределение продуктов синтеза. Так, слишком высокая скорость подачи сырья приводит к снижению конверсии CO и большему образованию легких C_2 – C_4 -углеводородов. Наоборот, слишком маленькая скорость подачи сырья приводит к более быстрому закоксовыванию катализатора и потере им активности. Оптимальные значения скорости подачи сырья лежат в интервале 100–1000 ч⁻¹.

Наибольшей эффективностью обладают катализаторы, в которых реализовано плотное, близкое расположение фазы оксидов металлов, отвечающей за конверсию составляющих синтез-газа в интермедиаты, и фазы цеолита, отвечающей за превращение данных интермедиатов в ароматические продукты. При этом наилучшие результаты могут быть достигнуты при использовании наиболее мелкодисперсных частиц катализаторов.

Финансирование работы

Работы проведены при финансовой поддержке государства в лице Министерства науки и высшего образования РФ; уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI60719X0296.

Конфликт интересов

Максимов Антон Львович является главным редактором Журнала прикладной химии, в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данном обзоре.

Информация об авторах

Макеева Дарья Андреевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7750-7457>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Афокин Михаил Иванович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7182-2229>

Князева Мария Игоревна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9054-0905>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] Xu Y., Liu D., Liu X. Conversion of syngas toward aromatics over hybrid Fe-based Fischer-Tropsch catalysts and HZSM-5 zeolites // *Appl. Catal. A: General*. 2018. V. 552. P. 168–183. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.012>
- [2] Settle A. E., Berstis L., Rorrer N. A., Roman-Leshkóv Y., Beckham G. T., Richards R. M., Vardon D. R. Heterogeneous Diels–Alder catalysis for biomass-derived aromatic compounds // *Green Chem.* 2017. V. 19. N 15. P. 3468–3492. <https://doi.org/10.1039/C7GC00992E>
- [3] Brosius R., Claeys M. Aromatics from syngas: CO taking control // *Chem.* 2017. V. 3. N 2. P. 202–204. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.07.005>
- [4] Cheng K., Zhou W., Kang J., He S., Shi S., Zhang Q., Pan Y., Wen W., Wang Y. Bifunctional catalysts for one-step conversion of syngas into aromatics with excellent selectivity and stability // *Chem.* 2017. V. 3. N 2. P. 334–347. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.05.007>
- [5] Wang L., Tao L., Xie M., Xu G., Huang J., Xu Y. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions // *Catal. Lett.* 1993. V. 21. N 1–2. P. 35–41. <https://doi.org/10.1007/BF00767368>
- [6] Tan P. The catalytic performance of Mo-impregnated HZSM-5 zeolite in CH₄ aromatization: Strong influence of Mo loading and pretreatment conditions // *Catal. Commun.* 2018. V. 103. P. 101–104. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.008>
- [7] Karakaya C., Kee R. J. Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2016. V. 55. P. 60–97. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.04.003>
- [8] Cheng K., Kang J., King D. L., Subramanian V., Zhou C., Zhang Q., Wang Y. Advances in catalysis for syngas conversion to hydrocarbons // *Adv. Catal.* 2017. V. 60. P. 125–208. <https://doi.org/10.1016/BS.ACAT.2017.09.003>
- [9] Saravanan K., Ham H., Tsubaki N., Bae J. W. Recent progress for direct synthesis of dimethyl ether from syngas on the heterogeneous bifunctional hybrid catalysts // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2017. V. 217. P. 494–522. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.05.085>
- [10] Subramanian V., Cheng K., Wang Y. Fundamentally understanding Fischer–Tropsch synthesis // *Encycl. Interfacial Chem.* 2018. P. 107–114. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13530-9>
- [11] Abelló S., Montané D. Exploring Iron-based multifunctional catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: A Review // *ChemSusChem*. 2011. V. 4. N 11. P. 1538–1556. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100189>
- [12] Koo H. M., Tran-Phu T., Yi G.-R., Shin C.-H., Chung C.-H., Bae J.-W. Effect of the ordered meso-macroporous structure of Co/SiO₂ on the enhanced activity of hydrogenation of CO to hydrocarbons // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. N 12. P. 4221–4231. <https://doi.org/10.1039/C5CY01685A>
- [13] Park K. S., Saravanan K., Park S.-J., Lee Y.-J., Jeon K.-W., Bae J. W. Effects of CO₂ on the deactivation behaviors of Co/Al₂O₃ and Co/SiO₂ in CO hydrogenation to hydrocarbons // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. N 18. P. 4079–4091. <https://doi.org/10.1039/C7CY01065F>
- [14] Wei J., Ge Q., Yao R., Wen Z., Fang C., Guo L., Xu H., Sun J. Directly converting CO₂ into a gasoline fuel // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. N 1. P. 15174. <https://doi.org/10.1038/ncomms15174>
- [15] Kasipandi S., Bae J. W. Recent advances in direct synthesis of value-added aromatic chemicals from syngas by cascade reactions over bifunctional catalysts // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. N 34. P. 1–18. <https://doi.org/10.1002/adma.201803390>
- [16] Yan Q., Lu Y., Wan C., Han J., Rodriguez J., Yin J., Yu F. Synthesis of aromatic-rich gasoline-range hydrocarbons from biomass-derived syngas over a Pd-promoted Fe/HZSM-5 catalyst // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. N 3. P. 2027–2034. <https://doi.org/10.1021/ef402507u>
- [17] Varma R. L., Bakhshi N. N., Mathews J. F., Ng S. H. Performance of combined cobalt-nickel-zirconia and HZSM-5 catalyst systems for carbon monoxide hydrogenation // *Canad. J. Chem. Eng.* 1985. V. 63. N 4. P. 612–617. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450630413>
- [18] Arandes J. M., Ereña J., Gayubo A. G., Bilbao J., Lasa H. I. De composition and quality of the gasoline obtained from syngas on Cr₂O₃-ZnO/ZSM-5 catalysts // *Chem. Eng. Commun.* 1999. V. 174. N 1. P. 1–19. <https://doi.org/10.1080/00986449908912787>
- [19] Botes F. G. The effect of a higher operating temperature on the Fischer–Tropsch/HZSM-5 bifunctional process // *Appl. Catal. A: General*. 2005. V. 284. N 1–2. P. 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.012>
- [20] Ereña J., Arandes J. M., Bilbao J., Aguayo A. T., de Lasa H. I. Study of physical mixtures of Cr₂O₃-ZnO and ZSM-5 catalysts for the transformation of syngas into liquid hydrocarbons // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. N 4. P. 1211–1219. <https://doi.org/10.1021/ie970568p>
- [21] Zhang P., Tan L., Yang G., Tsubaki N. One-pass selective conversion of syngas to *para*-xylene // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. N 12. P. 7941–7946. <https://doi.org/10.1039/C7SC03427J>
- [22] Xu Y., Liu J., Ma G., Wang J., Wang Q., Lin J., Wang H., Zhang C., Ding M. Synthesis of aromatics from syngas over FeMnK/SiO₂ and HZSM-5 tandem

- catalysts // *Mol. Catal.* 2018. V. 454. March. P. 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.05.019>
- [23] *Lebarbier V. M., Dagle R. A., Kovarik L., Lizarazo-Adarme J. A., King D. L., Palo D. R.* Synthesis of methanol and dimethyl ether from syngas over Pd/ZnO/Al₂O₃ catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2012. V. 2. N 10. P. 2116–2127. <https://doi.org/10.1039/c2cy20315d>
- [24] *Udaya V., Rao S., Gormley R. J.* Bifunctional catalysis in syngas conversions // *Catal. Today.* 1990. V. 6. N 3. P. 207–234. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)85003-7](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)85003-7)
- [25] *Yang J., Pan X., Jiao F., Li J., Bao X.* Direct conversion of syngas to aromatics // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. N 81. P. 11146–11149. <https://doi.org/10.1039/C7CC04768A>
- [26] *Karre A. V., Kababji A., Kugler E. L., Dadyburjor D. B.* Effect of time on stream and temperature on upgraded products from Fischer–Tropsch synthesis when zeolite is added to iron-based activated-carbon-supported catalyst // *Catal. Today.* 2013. V. 214. P. 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.010>
- [27] *Karre A. V., Kababji A., Kugler E. L., Dadyburjor D. B.* Effect of addition of zeolite to iron-based activated-carbon-supported catalyst for Fischer–Tropsch synthesis in separate beds and mixed beds // *Catal. Today.* 2012. V. 198. N 1. P. 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.068>
- [28] *Nakhaei Pour A., Housaindokht M. R.* Study of activity, products selectivity and physico-chemical properties of bifunctional Fe/HZSM-5 Fischer–Tropsch catalyst: Effect of catalyst shaping // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2013. V. 14. P. 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2013.04.004>
- [29] *Chang C.* Synthesis gas conversion to aromatic hydrocarbons // *J. Catal.* 1979. V. 56. N 2. P. 268–273. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90113-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90113-1)
- [30] *Caesar P.* Advances in Fischer–Tropsch chemistry // *J. Catal.* 1979. V. 56. N 2. P. 274–278. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90114-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90114-3)
- [31] *Pour A. N., Zamani Y., Tavasoli A., Kamali Shahri S. M., Taheri S. A.* Study on products distribution of iron and iron–zeolite catalysts in Fischer–Tropsch synthesis // *Fuel.* 2008. V. 87. N 10–11. P. 2004–2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.014>
- [32] *Wang T., Xu Y., Shi C., Jiang F., Liu B., Liu X.* Direct production of aromatics from syngas over a hybrid FeMn Fischer–Tropsch catalyst and HZSM-5 zeolite: Local environment effect and mechanism-directed tuning of the aromatic selectivity // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. N 15. P. 3933–3946. <https://doi.org/10.1039/c9cy00750d>
- [33] *Xu C., Guo Y., Xiao Q., Zhong Y., Zhu W.* Synthesis and characterization of large, pure mordenite crystals // *J. Porous Mater.* 2012. V. 19. N 5. P. 847–852. <https://doi.org/10.1007/s10934-011-9539-9>
- [34] *Chang C. D., Lang W. H., Silvestri A. J.* Synthesis gas conversion to aromatic hydrocarbons // *J. Catal.* 1979. V. 56. N 2. P. 268–273. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90113-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90113-1)
- [35] *Plana-Pallejà J., Abelló S., Berrueto C., Montané D.* Effect of zeolite acidity and mesoporosity on the activity of Fischer–Tropsch Fe/ZSM-5 bifunctional catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 2016. V. 515. P. 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.004>
- [36] *Xu Y., Liu J., Ma G., Wang J., Lin J., Wang H., Zhang C., Ding M.* Effect of iron loading on acidity and performance of Fe/HZSM-5 catalyst for direct synthesis of aromatics from syngas // *Fuel.* 2018. V. 228. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.151>
- [37] *Yang T., Cheng L., Li N., Liu D.* Effect of metal active sites on the product distribution over composite catalysts in the direct synthesis of aromatics from syngas // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. N 41. P. 11763–11772. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03450>
- [38] *Guan N., Liu Y., Zhang M.* Development of catalysts for the production of aromatics from syngas // *Catal. Today.* 1996. V. 30. N 1–3. P. 207–213. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(96\)00014-4](https://doi.org/10.1016/0920-5861(96)00014-4)
- [39] *Martínez A., López C.* The influence of ZSM-5 zeolite composition and crystal size on the in situ conversion of Fischer–Tropsch products over hybrid catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 2005. V. 294. N 2. P. 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.038>
- [40] *Zhao B., Zhai P., Wang P., Li J., Li T., Peng M., Zhao M., Hu G., Yang Y., Li Y.-W., Zhang Q., Fan W., Ma D.* Direct transformation of syngas to aromatics over Na–Zn–Fe₅C₂ and hierarchical HZSM-5 tandem catalysts // *Chem.* 2017. V. 3. N 2. P. 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.06.017>
- [41] *Dagle R. A., Lizarazo-Adarme J. A., Lebarbier Dagle V., Gray M. J., White J. F., King D. L., Palo D. R.* Syngas conversion to gasoline-range hydrocarbons over Pd/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5 composite catalyst system // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 123. P. 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.041>
- [42] *Baerns M., Guan N., Körting E., Lindner U., Lohrengel M., Papp H.* Catalyst development for selective conversion of syngas to mainly aromatic hydrocarbons // *Int. J. Energy Res.* 1994. V. 18. N 2. P. 197–204. <https://doi.org/10.1002/er.4440180217>
- [43] *Botes F., Böhringer W.* The addition of HZSM-5 to the Fischer–Tropsch process for improved gasoline production // *Appl. Catal. A: General.* 2004. V. 267. N 1–2. P. 217–225. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.03.006>
- [44] *Sai Prasad P. S., Bae J. W., Jun K.-W., Lee K.-W.* Fischer–Tropsch synthesis by carbon dioxide

- hydrogenation on Fe-based catalysts // Catal. Surv. from Asia. 2008. V. 12. N 3. P. 170–183. <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9049-1>
- [45] Kang S.-H., Bae J. W., Cheon J.-Y., Lee Y.-J., Ha K.-S., Jun K.-W., Lee D.-H., Kim B.-W. Catalytic performance on iron-based Fischer–Tropsch catalyst in fixed-bed and bubbling fluidized-bed reactor // Appl. Catal. B: Environmental. 2011. V. 103. N 1–2. P. 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.024>
- [46] Ланудус А. Л., Крылова А. Ю. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из CO и H₂ // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 11. С. 1032–1043 [Lapidus A. L., Krylova A. Y. Catalytic synthesis of isoalkanes and aromatic hydrocarbons from CO and H₂ // Russ. Chem. Rev. 1998. V. 67. N 11. P. 941–950. <https://doi.org/10.1070/RC1998v067n11ABEH000416>].
- [47] Weber J. L., Dugulan I., de Jongh P. E., de Jong K. P. Bifunctional catalysis for the conversion of synthesis gas to olefins and aromatics // ChemCatChem. 2018. V. 10. N 5. P. 1107–1112. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701667>
- [48] Pat. US4298695A (publ. 1980). Conversion of synthesis gas with iron-containing catalyst.
- [49] Zhang J., Abbas M., Chen J. The evolution of Fe phases of a fused iron catalyst during reduction and Fischer–Tropsch synthesis // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. N 16. P. 3626–3636. <https://doi.org/10.1039/C7CY01001J>
- [50] Schulz H., Niederberger H. L., Kneip M., Weil F. Synthesis gas conversion on Fischer–Tropsch iron/HZSM-5 composite catalysts // Stud. Surf. Sci. Catal. 1991. V. 61. P. 313–323. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60096-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60096-8)
- [51] Yan Q., Yu F., Cai Z., Zhang J. Catalytic upgrading nitrogen-riched wood syngas to liquid hydrocarbon mixture over a Fe–Pd/ZSM-5 catalyst // Biomass and Bioenergy. 2012. V. 47. P. 469–473. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.001>
- [52] Rao V. U. S., Gormley R. J., Shamsi A., Petrick T. R., Stencel J. M., Schehl R. R., Chi R. D. H., Obermyer R. T. Promotion and characterization of zeolitic catalysts used in the synthesis of hydrocarbons from syngas // J. Mol. Catal. 1985. V. 29. N 2. P. 271–283. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(85\)87010-3](https://doi.org/10.1016/0304-5102(85)87010-3)
- [53] Varma R. L., Jothimurugesan K., Bakhshi N. N., Mathews J. F., Ng S. H. Direct conversion of synthesis gas to aromatic hydrocarbons: Variation of product distribution with time-on-stream // Canad. J. Chem. Eng. 1986. V. 64. N 1. P. 141–148. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450640120>
- [54] Bruce L. A., Hope G. J., Mathew J. F. Conversion of synthesis gas to aromatic-containing hydrocarbons under mild conditions // Appl. Catal. 1984. V. 9. N 3. P. 351–359. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(84\)80006-8](https://doi.org/10.1016/0166-9834(84)80006-8)
- [55] Saima H., Fujimoto K., Tominaga H. Selective synthesis of aromatic hydrocarbons from synthesis gas // Chem. Lett. 1984. V. 13. N 10. P. 1777–1780. <https://doi.org/10.1246/cl.1984.1777>
- [56] Fujimoto K. Synthesis gas conversion utilizing mixed catalyst composed of CO reducing catalyst and solid acid II. Direct synthesis of aromatic hydrocarbons from synthesis gas // J. Catal. 1984. V. 87. N 1. P. 136–143. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90176-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90176-3)
- [57] Saima H., Fujimoto K., Tominaga H. Hydrogenation of carbon monoxide on CO reducing catalyst and solid Acid (III). The effect of the pore size and acid properties of zeolite on the product distribution // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. V. 58. N 3. P. 795–802. <https://doi.org/10.1246/bcsj.58.795>
- [58] Wijayapala R., Yu F., Pittman C. U., Mlsna T. E. K-promoted Mo/Co- and Mo/Ni-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis of aromatic hydrocarbons with and without a Cu water gas shift catalyst // Appl. Catal. A: General. 2014. V. 480. P. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.044>
- [59] Zhang Q., Tan Y., Yang C., Xie H., Han Y. Characterization and catalytic application of MnCl₂ modified HZSM-5 zeolites in synthesis of aromatics from syngas via dimethyl ether // J. Ind. Eng. Chem. 2013. V. 19. N 3. P. 975–980. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.11.019>
- [60] Simard F., Mahay A., Jean G., Delasa H. Kinetic modelling of the catalytic conversion of synthesis gas // Canad. J. Chem. Eng. 1991. V. 69. N 4. P. 898–906. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450690412>
- [61] Simard F., Sedran U. A., Sepúlveda J., Figoli N. S., de Lasa H. I. ZnOCr₂O₃ + ZSM-5 catalyst with very low Zn/Cr ratio for the transformation of synthesis gas to hydrocarbons // Appl. Catal. A: General. 1995. V. 125. N 1. P. 81–98. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)00275-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)00275-4)
- [62] Huang Z., Wang S., Qin F., Huang L., Yue Y., Hua W., Qiao M., He H., Shen W., Xu H. Ceria-zirconia/zeolite bifunctional catalyst for highly selective conversion of syngas into aromatics // ChemCatChem. 2018. V. 10. N 20. P. 4519–4524. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800911>
- [63] Zhou W., Shi S., Wang Y., Zhang L., Wang Y., Zhang G., Min X., Cheng K., Zhang Q., Kang J., Wang Y. Selective conversion of syngas to aromatics over a Mo–ZrO₂/H-ZSM-5 bifunctional catalyst // ChemCatChem. 2019. V. 11. N 6. P. 1681–1688. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801937>
- [64] Fu Y., Ni Y., Zhu W., Liu Z. Enhancing syngas-to-aromatics performance of ZnO&H-ZSM-5 composite catalyst via Mn modulation // J. Catal. 2020. V. 383. P. 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.12.044>
- [65] Xiao K., Bao Z., Qi X., Wang X., Zhong L., Fang K., Lin M., Sun Y. Advances in bifunctional catalysis for higher alcohol synthesis from syngas // Cuihua

- Xuebao/Chinese J. Catal. 2013. V. 34. N 1. P. 116–129. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(11\)60496-8](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(11)60496-8)
- [66] Song W., Hou Y., Chen Z., Cai D., Qian W. Process simulation of the syngas-to-aromatics processes: Technical economics aspects // Chem. Eng. Sci. 2020. V. 212. P. 115328. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115328>
- [67] Pat. WO2019/095405 (publ. 2019). Method for directly producing aromatic hydrocarbons from syngas and for producing low carbon olefins in parallel.
- [68] Pat. CN107285972A (publ. 2017). A kind of continuous reaction process that aromatic compound is produced from synthesis gas.
- [69] Pat. CN109701602A (publ. 2017). For producing the catalyst system and its application method of hydrocarbons.
- [70] Varma R. L., Bakhshi N. N., Mathews J. F., Ng S. H. Performance of dual-reactor system for conversion of syngas to aromatic-containing hydrocarbons // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. N 2. P. 183–188. <https://doi.org/10.1021/ie00062a001>
- [71] Pat. CN109701603A (publ. 2017). It is used to prepare the catalyst system and application thereof of hydrocarbons.
- [72] Pat. CN109701620A (publ. 2017). Catalyst system and its application method.
- [73] Pat. WO2017210954A1 (publ. 2016). Catalyst and method for manufacturing aromatic hydrocarbon by directly converting synthesis gas.
- [74] Liu B., Ji S. Comparative study of fluidized-bed and fixed-bed reactor for syngas methanation over Ni-W/TiO₂-SiO₂ catalyst // J. Energy Chem. 2013. V. 22. N 5. P. 740–746. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60098-4](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60098-4)
- [75] Liu J., Shen W., Cui D., Yu J., Su F., Xu G. Syngas methanation for substitute natural gas over Ni-Mg/Al₂O₃ catalyst in fixed and fluidized bed reactors // Catal. Commun. 2013. V. 38. P. 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.04.014>

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА КОНВЕРСИЮ И ВРЕМЯ ЖИЗНИ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА

© М. В. Попов^{1,2,3}, А. Г. Баннов², А. Е. Брестер², П. Б. Курмашов²

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 47

² Новосибирский государственный технический университет,
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, д. 20

³ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: popovmaxvik@gmail.com

Поступила в Редакцию 13 ноября 2019 г.

После доработки 6 февраля 2020 г.

Принята к публикации 22 февраля 2020 г.

Представлены результаты исследования влияния температуры и давления на конверсию метана и время жизни катализатора в процессе каталитического разложения метана с образованием водорода и нановолокнистого углерода на Ni–Cu-катализаторе. Давление изменялось в интервале 1–10 атм при температурах 600 и 675°C. Установлено, что с увеличением давления возрастает суммарный выход водорода за период от начала работы до дезактивации катализатора. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем выше температура процесса. Показано, что повышение давления позволяет расширить температурный диапазон процесса без снижения суммарного выхода полезных продуктов.

Ключевые слова: водородная энергетика; нановолокнистый углерод; метано-водородная смесь; влияние давления; конверсия; выход водорода; разложение метана

DOI: 10.31857/S0044461820070026

Замена традиционных видов топлива на альтернативные водородсодержащие топливные смеси позволяет повысить КПД и снизить количество выбросов газопоршневых тепловых электрических станций, автономных энергоустановок, автомобильного и других видов транспорта [1, 2]. Одним из перспективных способов получения чистого водорода и водородсодержащих смесей является каталитическое разложение легких углеводородов [3, 4]. Этот процесс описывается уравнением реакции



которая протекает на катализаторе при температурах от 500 до 800°C.

Помимо водорода в ходе реакции образуется ценный продукт — нановолокнистый углерод, который может быть использован, например, в качестве наполнителя в композиционных материалах [5, 6], как реагент для синтеза тугоплавких материалов (карбид бора, хрома, циркония, ванадия, титана) [7, 8].

Несмотря на значительное число работ, посвященных процессу каталитического разложения метана, отсутствует единое мнение исследователей об условиях процесса, таких как состав катализатора, температура, давление, позволяющих получать максимальные выходы продуктов реакции. Анализ опубликованных данных показывает, что для исследуемого процесса в основном используют никель-содержащие катализаторы различного соотношения Ni:Me:носитель, где Me — промотирующая добавка, как правило позволяющая увеличить время жизни никелевого катализатора [9], оптимальный интервал температур процесса, установленный исследователями, составляет 550–700°C [10–13]. Однако отсутствуют комплексные исследования влияния давления на процесс каталитического разложения метана.

Цель данной работы — расширение представлений о процессе каталитического разложения метана на водород и нановолокнистый углерод, проводимого

под давлением от 1 до 10 атм при температурах 600 и 675°C на Ni–Cu-катализаторе.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили с использованием проточной каталитической установки Autoclave Engineers BTRS-Jn. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

В качестве исходного углеводородного газа использовали чистый метан 99.99 об%. Газы подавали в реактор из баллонов через редуктор, расход исходного газа, подаваемого в реактор, контролировался автоматическим многоканальным регулятором расхода (АРГ). Реактор размещался в трубчатой электропечи. Температура поддерживалась с точностью 1°C. Катализатор засыпался на подложку внутри реактора. Нагрев системы с катализатором до заданной температуры реакции осуществлялся в среде аргона

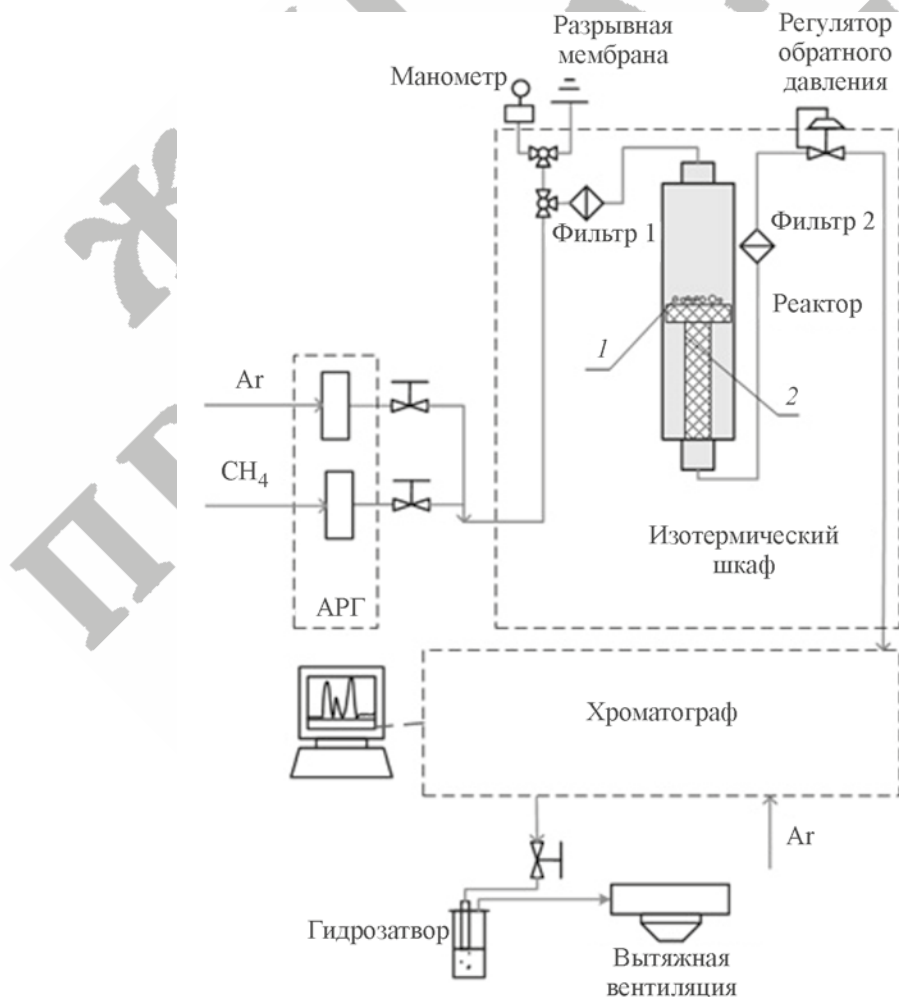


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки.

1 — слой катализатора, 2 — кварцевая подложка.

с последующим переключением на метан. Давление в системе регулировалось и контролировалось с точностью до 0.14 атм регулятором обратного давления с манометром.

Подложка представляла собой трубку из кварцевого стекла длиной 210 мм и внешним диаметром 10 мм. В трубке имелась специальная перегородка, куда помещался катализатор, также в ней были сделаны отверстия, через которые газ проникал на подложку и взаимодействовал с катализатором.

Основные параметры, характеризующие процесс термокаталитического разложения метана: величина конверсии метана X_{CH_4} , время жизни катализатора t и удельный выход водорода y_{H_2} . На основании уравнений материального баланса и данных хроматографического анализа были рассчитаны конверсия метана и удельный выход водорода:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{c_{\text{CH}_4}^0 - c_{\text{CH}_4}^i}{c_{\text{CH}_4}^0(1 + c_{\text{CH}_4}^i)} \cdot 100\%,$$

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{kat}}},$$

где $c_{\text{CH}_4}^0$ — начальная концентрация метана; $c_{\text{CH}_4}^i$ — текущая концентрация метана; M_{kat} — масса катализатора; M_{H_2} — количество водорода, полученного в результате реакции.

Измерения концентраций продуктов реакции в отходящих газах осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе ХРОМОС ГХ-1000.

Полученный катализатор исследовали с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота на приборе Quantachrome NOVA 1000е. Перед исследованием текстурных характеристик образцы подвергали дегазации в вакууме при 300°C в течение 6 ч для удаления физически адсорбированных газов и воды.

Анализ текстурных свойств проводили при температуре 77 К и относительных давлениях p/p_0 газа адсорбтива (азота) в интервале 0.005–0.995 с получением полных изотерм адсорбции и десорбции. Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Для получения распределения мезопор по размерам использовался метод Баррета–Джойнера–Халенды.

Микрофотографии образцов были получены на растровом электронном микроскопе Hitachi-3400N при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 10 мм. Для регистрации изображений использовали детектор вторичных электронов и детектор обратно-рассеянных электронов (режим compo).

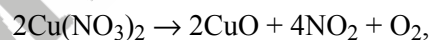
Элементный анализ образцов выполнен с помощью приставки энергодисперсионного спектромет-

ра для растрового электронного микроскопа Oxford Instruments. Обработка спектров ЭДС производилась программой INCA Energy. Образцы наносили на проводящий углеродный скотч, а для проведения элементного анализа набивали в сеточку.

Катализатор, приготовленный методом сплавления солей металлов, содержал 82 мас% Ni, 8 мас% Cu, 10 мас% SiO₂.

Исходные компоненты для приготовления катализатора, такие как Ni(NO₃)₂·6H₂O (ч.д.а.) по ГОСТ 4055–78, Cu(NO₃)₂·3H₂O (ч.д.а.) по ТУ 2622-003-62931140–2015, этилсиликат-40 (высший сорт) по ТУ 2435-427-05763441–2004, были приобретены у ОАО «Реактив» (г. Новосибирск).

Необходимые навески кристаллогидратов солей меди и никеля рассчитывали в пересчете на чистый никель. Соли смешивали в керамической чашке и медленно нагревали. С увеличением температуры соли начинали плавиться в собственной кристаллизационной воде до образования гомогенной смеси. При дальнейшем нагревании этой смеси до температуры 150°C наблюдалось образование твердого раствора безводных нитратов и их частичное разложение. Затем при повышении температуры до 400°C (скорость нагрева 15 град·мин^{–1}) производилось окончательное удаление оксидов азота по реакциям



с образованием пористой, легко измельчаемой структуры. Полученную массу охлаждали до комнатной температуры со скоростью остывания печи и измельчали в порошок.

На следующей стадии осуществляли пропитку полученного порошка раствором тетраэтоксисилана (этилсиликат-40) в органическом растворителе и тщательное перемешивание полученной массы. Затем эту массу сушили при 100°C в течение 2 ч и прокаливали 2 ч при 400°C, скорость нагрева составляла 10 град·мин^{–1}. Затем порошок восстанавливался в потоке водорода с расходом 50 мл·мин^{–1} при температуре 600°C в течение 4 ч, после чего водород был заменен на аргон (расход 20 мл·мин^{–1}), и полученный катализатор охлаждали до комнатной температуры.

Обсуждение результатов

По мере уменьшения диаметра пор катализатора возрастает скорость процесса до вступления в силу диффузионного торможения, при этом падение степени использования площади поверхности зерна

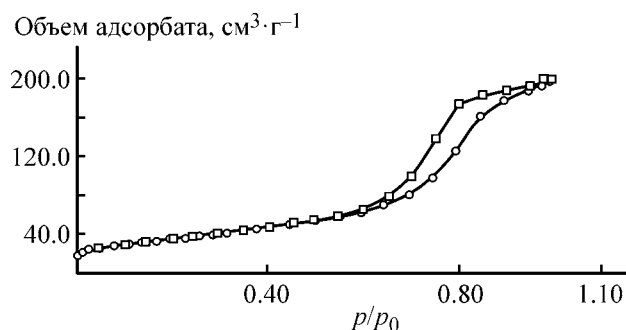


Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции образца катализатора 82Ni-8Cu/SiO₂ (мас%).

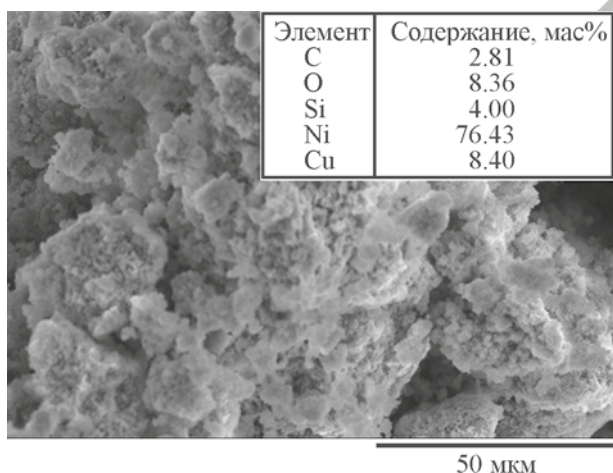


Рис. 3. Микроснимок катализатора 82Ni-8Cu/SiO₂ (мас%), полученный методом растровой электронной микроскопии, и его элементный состав.

катализатора несколько компенсирует эффект увеличения ее при уменьшении диаметра пор [14]. Таким образом, активность катализатора напрямую зависит от площади поверхности и объема пор. Это можно объяснить тем, что активность катализатора увеличивается за счет большого количества пор и свободного доступа контактируемого газа к активным центрам на внутренней поверхности пор во всем объеме катализатора.

Синтезированный катализатор обладает высокой удельной площадью поверхности $132 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при объеме пор $0.13 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а средний диаметр пор катализатора близок к диапазону мезопор и составляет 3.9 нм.

По изотерме адсорбции и типу гистерезиса можно определить тип и форму пор [15, 16]. Петля гистерезиса (рис. 2) изотерм адсорбции и десорбции свидетельствует о наличии мезопор, при этом образец имеет большое количество глухих бутылкообразных пор с очень большими радиусами широких частей и узкими горлами. Основную часть катализатора (рис. 3) составляет никель с небольшим количеством меди, что подтверждает ожидаемый состав образцов, соотношение никеля и меди $\sim 10:1$.

Начальная конверсия метана составила 37% (рис. 4) при температуре 600°C и атмосферном давлении, при этом время жизни катализатора — 17 ч. С увеличением давления до 10 атм начальная конверсия метана упала до 20%, а время жизни катализатора составило более 40 ч. С увеличением температуры до 675°C и давления до 10 атм время жизни катализатора изменилось незначительно и составило ~ 40 ч (рис. 4). При температуре 675°C конверсия метана в

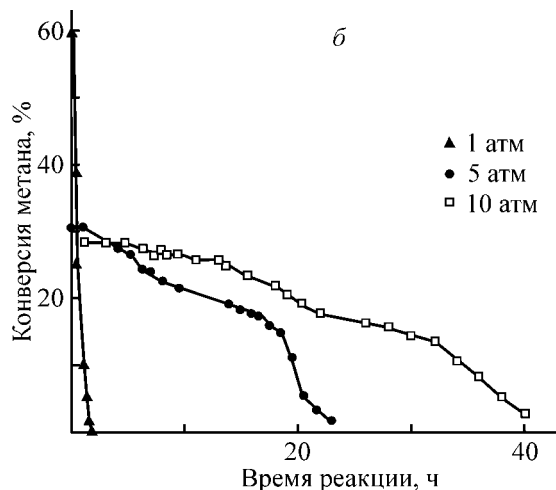
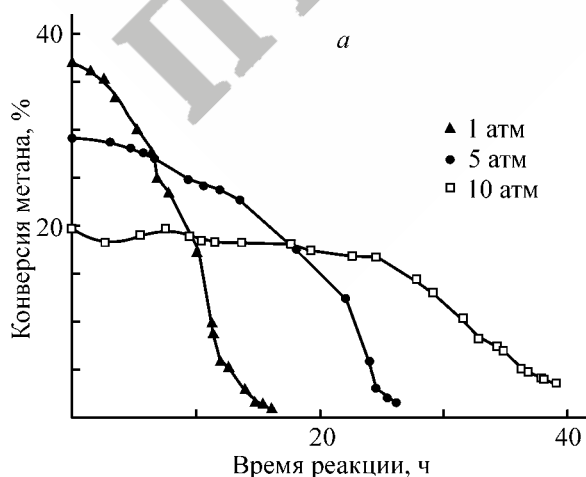


Рис. 4. Зависимость конверсии метана от времени реакции при различных давлениях и температуре 600 (а), 675°C (б).

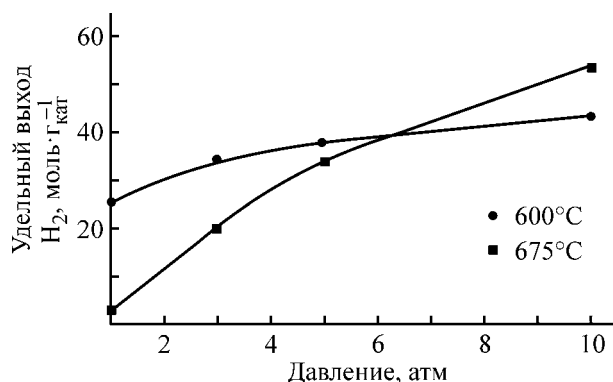


Рис. 5. Зависимость удельного выхода водорода от давления при температурах 600 и 675°C.

среднем на 10% выше, чем при температуре 600°C, а суммарный максимальный выход водорода составил 54 моль·г_{кат}⁻¹ (рис. 5). Таким образом, достигаемый при давлении 10 атм выход водорода за период дезактивации катализатора при 675°C больше, чем при 600°C.

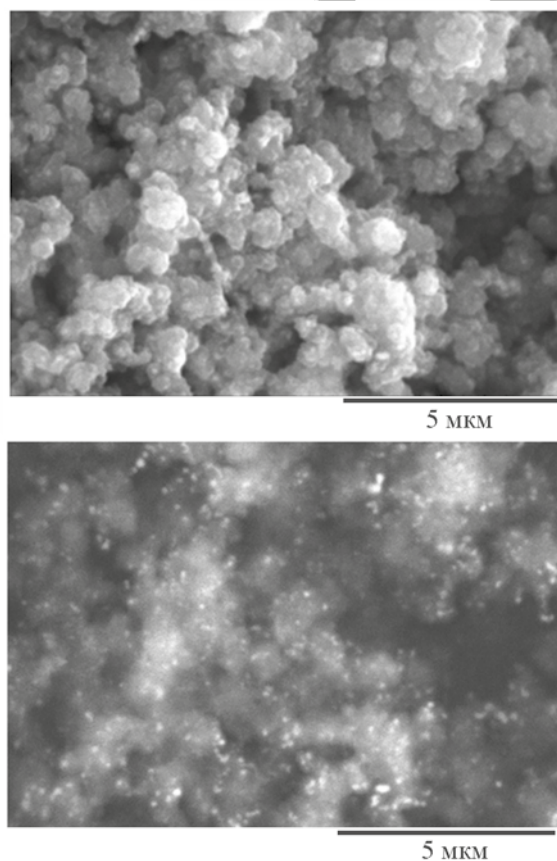


Рис. 6. Микроснимок дезактивированного катализатора, полученный методом растровой электронной микроскопии.

Необходимо отметить, что влияние давления на суммарный выход водорода проявляется более существенно при повышенных температурах, когда скорость дезактивации катализатора при атмосферном давлении резко возрастает. Действительно, при 600°C суммарный удельный выход водорода с увеличением давления в области выше 3 атм изменяется незначительно, в то время как при 675°C удельный выход водорода возрастает с увеличением давления от атмосферного до 10 атм более чем в 10 раз.

Рост суммарного выхода водорода можно объяснить тем, что при повышении давления явление дезактивации катализатора компенсируется увеличением времени жизни катализатора. Последнее обусловлено повышением парциального давления водорода в результате роста общего давления, несмотря на то что этот процесс сопровождается смещением равновесия реакции влево — в сторону относительного снижения концентрации водорода в реакторе.

Можно ожидать, что дальнейшее увеличение давления позволит достаточно эффективно проводить процесс при еще более высоких температурах, что может оказаться полезным с точки зрения управления свойствами получаемого нановолокнистого углерода. Действительно, температура является одним из главных параметров, влияющих на структуру и морфологию нановолокнистого углерода, получаемого на основе каталитического разложения углеводородов [17]. Однако при атмосферном давлении диапазон варьирования температуры ограничен областью интенсивной дезактивации катализатора. Очевидно, что переход к более высоким давлениям расширяет температурный диапазон эффективного ведения процесса.

В процессе каталитического разложения метана происходит дезактивация катализатора по причине инкапсуляции катализатора образующимся на его поверхности нановолокнистым углеродом [18]. В ходе работы были получены электронные микрофотографии отработанного катализатора (рис. 6). В режиме детекции обратно-рассеянных электронов удалось увидеть частицы металлического катализатора в массиве образовавшегося углерода. Было показано, что отношение образовавшегося нановолокнистого углерода к количеству задействованного катализатора достаточно велико.

Выводы

С увеличением давления возрастает суммарный выход водорода за период дезактивации катализато-

ра в процессе каталитического разложения метана. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем выше температура процесса. Используемый метод приготовления катализатора — сплавление солей металлов никеля и меди — технологически достаточно прост и может быть реализован как в лабораторных, так и в промышленных масштабах. Показано, что повышение давления позволяет расширить температурный диапазон процесса без снижения суммарного выхода полезных продуктов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Попов Максим Викторович, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0648-4160>

Баннов Александр Георгиевич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5868-9013>

Брестер Андрей Евгеньевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5286-1804>

Курмашов Павел Борисович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6263-3634>

Список литературы

- [1] Певнев Н. Г., Понамарчук В. В. Влияние водородсодержащей добавки к основному моторному топливу на экологические показатели автомобильного двигателя // Вестн. Сиб. гос. автомобильно-дорожного ун-та. 2017. № 3 (55). С. 99–105.
- [2] Karim G. A., Wierzbka I., Al-Alousi Y. Methan-hydrogen mixtures as fuels // Int. J. Hydrogen Energy. 1996. V. 21. N 7. P. 625–621. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00134-4](https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00134-4)
- [3] Kuvshinov G. G., Mogilnykh Yu. I., Kuvshinov D. G., Yermakov D. Y., Yermakova M. A., Salanov A. N., Rudina N. A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition // Carbon. 1999. V. 37. N 8. P. 1239–1246. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
- [4] Ashik U. P. M., Wan Daud W. M. A., Abbas H. F. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane — A review // Renew Sust. Energ. Rev. 2015. V. 44. P. 221–256. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.025>
- [5] Баннов А. Г., Уваров Н. Ф., Шиловская С. М., Кувшинов Г. Г. Влияние методов приготовления композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна на их электрофизические свойства // Рос. нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 3–4. С. 91–96 [Bannov A. G., Uvarov N. F., Shilovskaya S. M., Kuvshinov G. G. Effect of the preparation methods on electrical properties of epoxy resin/carbon nanofiber composites // Nanotechnologies in Russia. 2012. V. 7. N 3–4. P. 169–177. <https://doi.org/10.1134/S1995078012020048>].
- [6] Bannov A. G., Uvarov N. F., Kuvshinov G. G. Alternating current/direct current electrical properties of carbon nanofiber/epoxy resin composites // The 8 Int. forum on strategic technologies. IFOST 2013. V. 1. P. 194–199. <https://doi.org/10.13140/2.1.1986.0481>
- [7] Крутский Ю. Л., Тюрин А. Г., Попов М. В., Максимовский Е. А., Нецкина О. В. Синтез высокодисперсного карбида ванадия (VC0.88) с использованием нановолокнистого углерода // Изв. вузов. Черн. металлургия. 2018. Т. 61. № 4. С. 260–267. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-260-267> [Krutskii Y. L., Tyurin A. G., Popov M. V., Maksimovskii E. A., Netskina O. V. Synthesis of fine vanadium-carbide (VC0.88) powder using carbon nanofiber // Steel in Translation. 2018. V. 48. N 4. P. 207–213. <https://doi.org/10.3103/S096709121804006X>].
- [8] Крутский Ю. Л., Попов М. В., Черкасова Н. Ю., Квашина Т. С., Чушенков В. И., Смирнов А. И., Фелюфьянова А. В., Апарнев А. И., Максимовский Е. А., Нецкина О. В. Синтез высокодисперсного карбида циркония // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 3. С. 389–396 [Krutskii Y. L., Popov M. V., Cherkasova N. Y., Kvashina T. S., Chushenkov V. I., Smirnov A. I., Felof'yanova A. V., Aparnev A. I., Maksimovskii E. A., Netskina O. V. Synthesis of highly dispersed zirconium carbide // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 3. P. 428–435. <https://doi.org/10.1134/S107042721803014X>].
- [9] Qian J. X., Chen T. W., Enakonda L. R., Liu D. B., Mignani G., Basset J.-M., Zhou L. Methane decomposition to produce COx-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review // Int. J. Hydrogen Energ. 2020. V. 45. N 15. N 18. P. 7981–8001. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.052>
- [10] García-Sancho C., Guil-López R., Pascual L., Maireles-Torres P., Navarro R. M., Fierro J. L. G. Optimization of nickel loading of mixed oxide catalyst ex-hydrotalcite for H₂ production by methane decomposition // Appl. Catal. A: General. 2017. V. 548. P. 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.038>
- [11] Li J., Gong Y., Chen C., Hou J., Yue L., Fu X., Zhao L., Chen H., Wang H., Peng S. Evolution of the Ni-Cu-SiO₂ catalyst for methane decomposition to prepare hydrogen // Fusion Eng. Des. 2017. V. 125. P. 593–602. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.05.040>
- [12] Shen Y., Lua A. Synthesis of Ni and Ni-Cu supported on carbon nanotubes for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane //

- Appl. Catal. B: Environmental. 2015. V. 164. P. 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.038>
- [13] Li J., Xiao C., Xiong L., Chen X., Zhao L., Dong L., Du Y., Yang Y., Wang H., Peng S. Hydrogen production by methane decomposition over Ni–Cu–SiO₂ catalysts: Effect of temperature on catalyst deactivation // RSC Adv. 2016. V. 6. N 57. P. 52154–52163. <https://dx.doi.org/10.1039/c6ra05782a>
- [14] Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Сороко В. Е. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1979. С. 68–69.
- [15] Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M. Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density. Netherlands: Springer, 2006. V. 16. P. 12–14. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3>
- [16] Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. С. 276–280.
- [17] Ermakova M. A., Ermakov D. Yu., Chuvilin A. L., Kuvshinov G. G. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: The influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments // J. Catal. 2001, V. 201. N 2. P. 183–197. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3243>
- [18] Чесноков В. В., Буянов Р. А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 7. С. 675–692 [Chesnokov V. V., Buyanov R. A. The formation of carbon filaments upon decomposition of hydrocarbons catalysed by iron subgroup metals and their alloys // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. N 7. P. 623–638. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n07ABEH000540>].

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ УФ- И ВИДИМОГО ОБЛУЧЕНИЯ

© Л. Н. Скворцова¹, И. А. Артюх¹, К. А. Болгару², И. А. Пичиков¹

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36

² Томский научный центр СО РАН,
634021, г. Томск, Академический пр., д. 10/3
E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Поступила в Редакцию 8 ноября 2019 г.

После доработки 22 января 2020 г.

Принята к публикации 20 февраля 2020 г.

Изучены морфологические особенности железосодержащих композитов на основе нитридов кремния, титана, ванадия и бора, полученных методом самораспространяющегося синтеза, и проведена количественная оценка элементов на их поверхности (B, Si, N, Ti, V, O, Fe, C, Al, Mg, Ca) методом растровой электронной микроскопии с применением приставки для микрорентгеноспектрального анализа. Исследованы оптические свойства композитов, определены значения ширины запрещенной зоны полупроводников, входящих в состав керамической матрицы. Проведена сравнительная оценка производительности генерирования водорода из растворов органических веществ (НСООН, Н₂С₂О₄, яблочная кислота, сахара) в присутствии композитов в условиях УФ- и видимого облучения. Показано, что высокая эффективность фотокаталитического получения водорода при действии видимого света связана как с составом керамической матрицы, включающей полупроводниковые соединения, так и с протеканием в растворе в присутствии пероксида водорода фото-Фентон процесса.

Ключевые слова: железосодержащие металлокерамические композиты; полупроводники; гетерогенный фотокатализ; гомогенный фотокатализ; водородная энергетика

DOI: 10.31857/S0044461820070038

При применении полупроводниковых катализаторов в процессах генерирования водорода пока недостаточно эффективно используется солнечная энергия. Исследуются системы, активные при облучении в области видимого света. Так, например, ведутся работы по созданию систем с диоксидом титана [1], поглощающих свет в видимой области. Используя металлы (Cu, Au, Pt) в качестве сокатализаторов TiO₂, удалось существенно повысить эффективность получения H₂ из воды при действии УФ/видимого облучения [2]. Хорошими материалами для фотокаталитического генерирования водорода являются халькогениды металлов, поскольку проявляют активность в области дальнего УФ- и видимого света. Предложены эффективные композиции Bi₂S₃/SnS [3], In/SnS [4] для генерирования

водорода из воды. Российскими учеными созданы полупроводниковые фотокатализаторы на основе наноструктурированных твердых растворов ZnS–CdS, нанесенных на пористую подложку (силикагели, нанотрубки галлуазита), для процессов генерирования H₂ из водных растворов неорганических электронодоноров (Na₂S/Na₂SO₃) при облучении видимым светом ($\lambda = 450$ нм) [5]. Для расширения диапазона действующего света в видимую область перспективны фотокатализаторы, представляющие собой композиции нескольких полупроводников, в частности CdS–TiO₂, SnO₂–TiO₂ [6].

Особый интерес представляют Fe-содержащие катализаторы процесса фото-Фентона как экономически и экологически привлекательные материалы. Методом самораспространяющегося высокотемпера-

турного синтеза в режиме автоволнового азотирования ферросплавов нами получены стабильные железосодержащие каталитические композиты. Согласно результатам исследований [7], железокерамические материалы проявляют высокую эффективность в процессах окислительной деструкции органических загрязнителей с одновременным выделением водорода при действии УФ-облучения.

Ранее была показана возможность модифицирования керамической матрицы композитов на основе нитрида кремния и сиалона путем введения в ее состав на стадии синтеза полупроводниковых соединений (SiC, TiN) с целью повышения активности фотокатализатора и смещения ее в область видимого света [8]. Установлена высокая производительность композитов в процессе генерирования H_2 при разложении «жертвенных» реагентов ($H_2C_2O_4$, $HCOOH$, яблочная кислота) в условиях УФ-облучения.

Целью настоящей работы являлась сравнительная оценка фотокаталитической активности модифицированных композитов в процессе генерирования H_2 из «жертвенных реагентов» в условиях УФ- и видимого облучения, а также исследование фотокаталитической активности железокерамического образца на основе широкозонного полупроводника нитрида ванадия.

Экспериментальная часть

Синтез модифицированных композитов и установление их фазового состава осуществляли в отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. Композиты получали в режиме автоволнового горения, в качестве прекурсоров использовали ферросплавы (ферросиликоалюминий, феррованадий, ферробор). Для повышения фотокаталитической активности материалов керамическую матрицу модифицировали путем введения в ее состав полупроводниковых соединений (SiC, TiN). Методики синтеза композитов на основе нитридов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза представлены в работе [9].

Рентгенофазовый анализ материалов осуществляли на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Япония, Shimadzu) (табл. 1). Образец SiN, полученный азотированием ферросиликоалюминия с добавкой шунгита в качестве модификатора, представлен основными фазами — $\beta-Si_3N_4$ и $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ с преобладанием фазы нитрида кремния, фазами SiC, металлического $\alpha-Fe$ и промежуточных продуктов азотирования — силицидов железа Fe_xSi_y . Композит TiN получен азотированием ферросиликоалюминия с

добавкой металлического титана. Отсутствие сиалонной фазы связано с ее растворением в кристаллической решетке нитрида кремния. При разбавлении ферросиликоалюминия титаном на 20 мас% доминирует фаза TiN, также присутствуют фазы $\alpha-Fe$ и силицидов железа Fe_xSi_y . Образец VN является продуктом азотирования феррованадия, поэтому фазовый состав состоит только из продуктов синтеза. Фазовый состав композита на основе BN, полученного горением ферробора в азоте, включает $\alpha-BN$ с гексагональной решеткой, $\alpha-Fe$, а также не вступившие в реакцию азотирования фазы ферробора (FeB , Fe_2B). Таким образом, в состав керамических матриц исследуемых композитов входят широкозонные полупроводники (Si_3N_4 , SiC, TiN, VN, BN).

Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях низкого вакуума (электронная пушка: 5×10^{-5} — 2×10^{-4} Па; камера для образца: 30–50 Па). Элементный анализ исследуемых материалов проводили с применением приставки Quantax 70 для микрорентгеноспектрального анализа.

Оптические свойства образцов VN и BN исследовали на приборе UV-Visible Spectrophotometer Evolution 600 (Thermo Scientific, USA), в качестве базового эталона использовали MgO. Для этого регистрировали спектры диффузного отражения, которые преобразовывали в электронные спектры поглощения, используя функцию Кубелка–Мунка [$F = (1 - R)^2/2R$, где R — коэффициент диффузного отражения]. Ширину запрещенной зоны определяли по краю основной полосы оптического поглощения. Далее электронные спектры поглощения преобразовывали в координатах коэффициент поглощения [$F(R) \cdot E$]–энергия фотона ($h\nu$). Экстраполируя линейный участок зависимости [$F(R) \cdot E$]²/[$F(R) \cdot E$]^{0.5} = $f(h\nu)$ до пересечения с осью $h\nu$, определяли E_g .

Источник УФ-излучения — ртутная лампа высокого давления ДРЛ-250 с диапазоном 240–1100 нм и наиболее интенсивной линией при 254 нм. Для видимого облучения использовали светодиодную лампу DIORA 30 производства ЗАО «Физтех-Энерго» (Томск) с диапазоном 410–750 нм и наиболее интенсивными линиями при 450 и 600 нм. Сбор генерированного водорода в газовой смеси реакционных систем осуществляли с помощью установки, описанной в работе [10].

Фотокаталитическое генерирование водорода. Навеску композита массой 200 мг помещали в кварцевый реактор емкостью 100 мл и заливали 20 мл модельного раствора «жертвенного» реагента, затем при необходимости добавляли 0.2 мл 0.1 М H_2O_2 . Реактор

герметично закрывали и ставили на магнитную мешалку, расположенную перед источником излучения. Перемешиваемую суспензию композит/раствор до начала облучения барботировали из баллона азотом для удаления адсорбированных катализатором газов. В процессе облучения в реактор подавали азот с постоянной скоростью ($10 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$), а выходящую газовую смесь направляли в расходомер с мыльным раствором для контроля скорости газового потока. Отбор проб на анализ производили в закрывающуюся газовую пипетку объемом 100 мл после ее 20-минутной промывки азотно-газовой смесью. Сбор газовой смеси осуществляли в течение 10 мин, затем проводили ее анализ методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл 5000-1» (ЗАО СКБ «Хроматэк», 2007) и оценивали производительность катализаторов по генерированию молекулярного водорода. Статистическая погрешность не превышает 10%.

В качестве «жертвенных» реагентов использовали водные растворы карбоновых кислот (HCOOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, яблочная) и сахарозы, применение которых оказалось эффективным для генерирования водорода в присутствии Fe-содержащих композитов в условиях УФ-облучения [8].

Обсуждение результатов

В образце BN светлые частицы металлической фазы размером $0.45\text{--}2.1 \text{ мкм}$ сконцентрированы в центре, а темные частицы нитрида бора размером $2\text{--}7 \text{ мкм}$ равномерно распределены по поверхности (рис. 1, а).

Гранулы композитов SiN и VN имеют округлую форму и представляют собой агломераты частиц с большим разбросом по размерам зерна: $1\text{--}5 \text{ мкм}$ для SiN и $1\text{--}35 \text{ мкм}$ для VN (рис. 1, б, в). Композит TiN преимущественно состоит из частиц в форме пластинок, крупных и мелких граненых трубочек размером $2\text{--}11 \text{ мкм}$ (рис. 1, г). По данным элементного микроанализа установлено, что форму граненых трубочек имеет фаза TiN. Металлическая фаза железа более равномерно распределена по поверхности композитов SiN и VN. Кроме основных фазообразующих элементов в композитах присутствуют примесные элементы, в частности Al, C, Mg, Ca (рис. 1).

Оптические свойства композитов SiN и TiN изучены и описаны ранее в статье [8]. В настоящей работе получены спектры диффузного отражения образцов на основе нитридов бора и ванадия, которые были

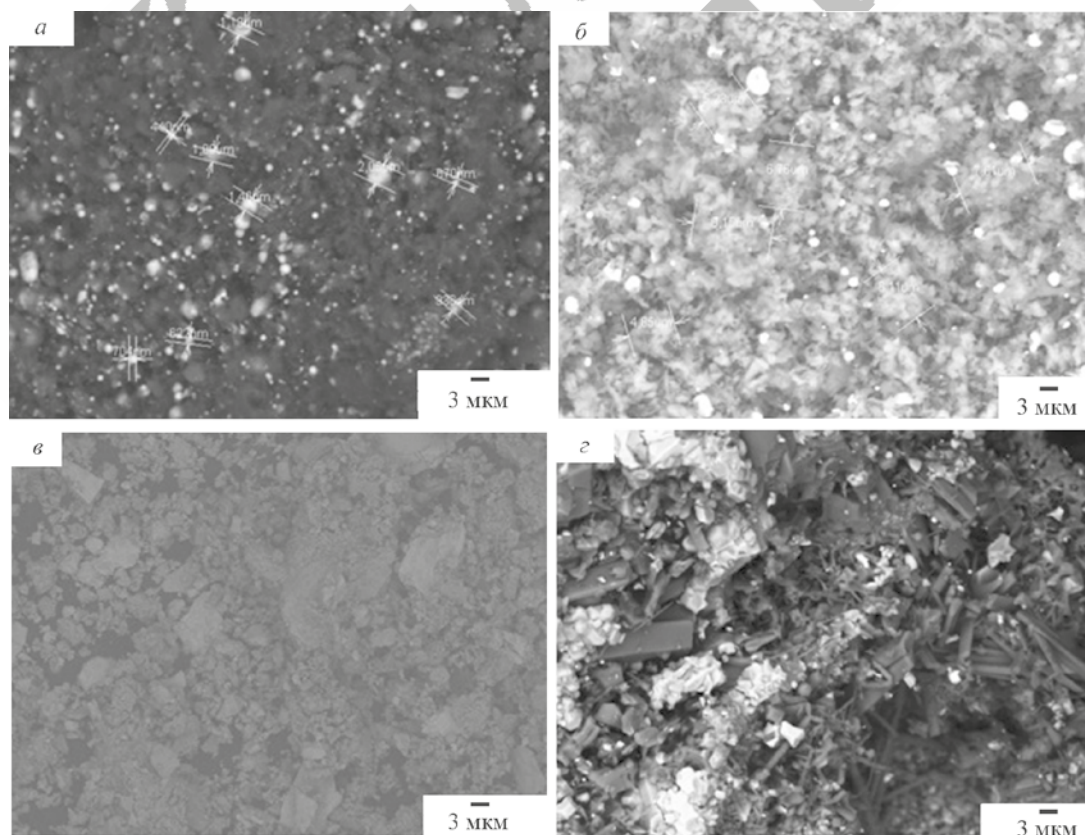


Рис. 1. Микрофотографии и энергограммы распределения элементов по поверхности композитов BN (а), SiN (б), VN (в), TiN (г).

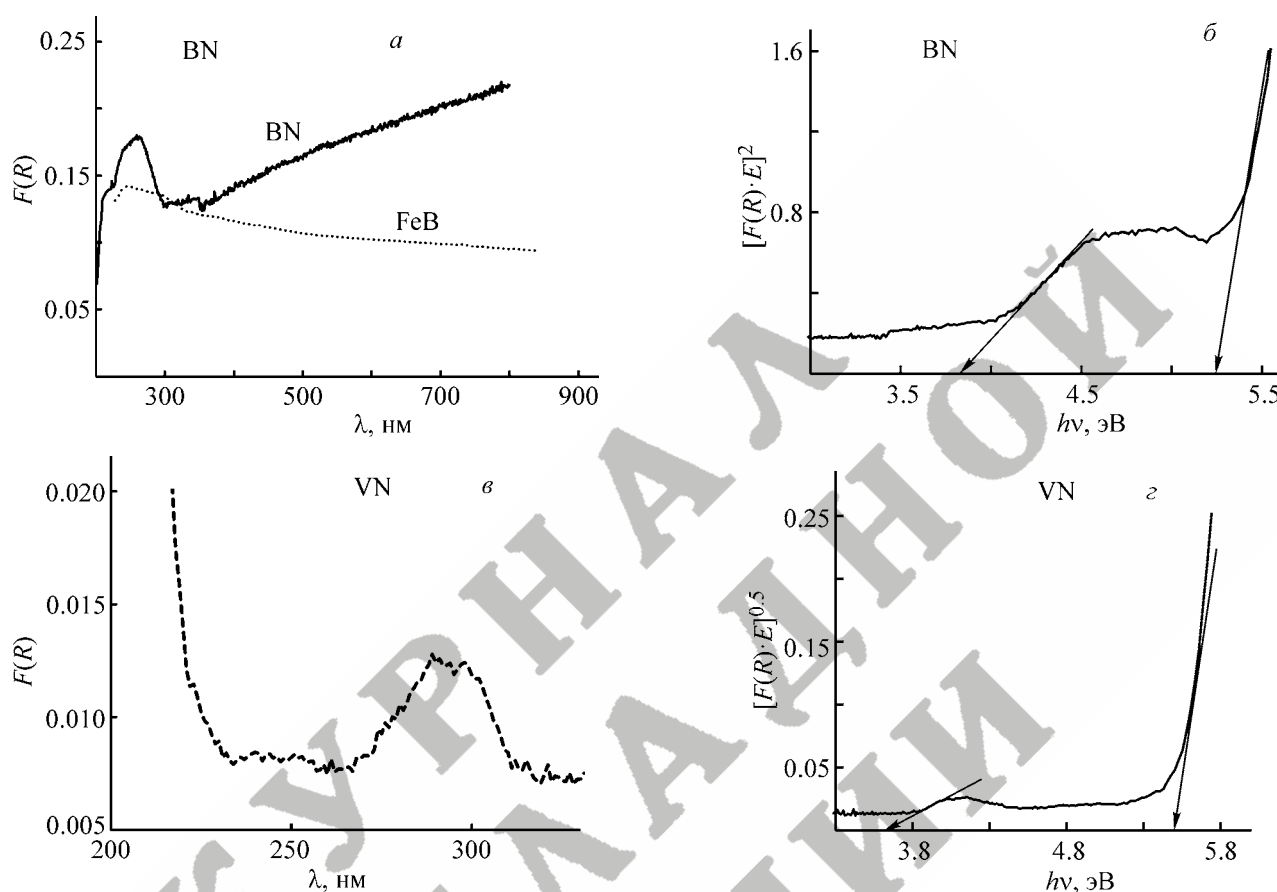


Рис. 2. Электронные спектры поглощения композитов и зависимости коэффициентов поглощения от энергии фотона.

преобразованы с помощью математической функции Кубелка–Мунка (рис. 2).

Композиты характеризуются невысокой светопоглощающей способностью в средней и длинноволновой области (280–400 нм) УФ-излучения по сравнению с образцами SiN и TiN, для которых в данной области спектра значения $F(R)$ составляют 1–1,5 [8]. Полоса поглощения композита BN в области 250 нм (рис. 2, а) связана с поглощением ферробора, не вступившего в реакцию азотирования. Композит VN поглощает в области ближнего УФ и в области 280–300 нм, что связано с наличием фаз VN и V_2N . Электронные спектры поглощения преобразовывали в координатах коэффициент поглощения–энергия фотона ($h\nu$). Для полупроводниковых соединений, содержащихся в композите BN, характерны прямые переходы электрона из валентной зоны (VB) в зону проводимости (CB), поэтому для определения ширины запрещенной зоны (E_g) строили зависимость $[F(R) \cdot E]^2 = f(h\nu)$. Нитрид ванадия является непрямозонным полупроводником, для него использовали зависимость $[F(R) \cdot E]^{0.5} = f(h\nu)$. Ширину запрещенной зоны полупроводниковых фаз

определяли по краю основной полосы оптического поглощения (рис. 2, б, г).

Ширина запрещенной зоны полупроводников (табл. 1), входящих в состав керамической матрицы композитов, ниже энергии фотонов излучаемого УФ-источника (4,5 эВ). Электронные спектры поглощения и параметры ширины запрещенной зоны полупроводниковых фаз исследуемых композитов позволяют предполагать также проявление их активности в области дальнего УФ- и видимого света.

При частичном растворении металлического железа с поверхности образцов в растворе в присутствии H_2O_2 создаются условия для протекания фото-Фентон процесса, генерирующего гидроксил-радикалы [11, 12]. Классический процесс Фентона основан на реакции пероксида водорода в кислой среде с ионами двухвалентного железа, где H_2O_2 является окислителем, а Fe^{2+} выступает в качестве катализатора. Механизм процесса Фентона с образованием гидроксил-радикалов обычно представляют следующим образом:

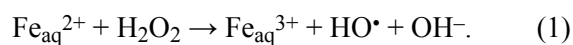


Таблица 1
Характеристика исследуемых композитов и отдельных полупроводников

Композит	Фазовый состав*	E_g , эВ	Содержание железа, мас%
SiN	β-Si₃N₄ , α -Fe, β -Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , SiC , Fe _x Si _y	3.1 [11] 2.4 [11]	1.8–2.6
TiN	TiN , β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , α -Fe, Fe _x Si _y	3.3 [11]	2.0–4.7
VN	VN , α -Fe, V₂N	5.4 3.6	15–19
BN	α-BN , α -Fe, FeB , Fe ₂ B	5.3 3.8	5–35

* Жирным шрифтом выделены полупроводниковые фазы.

Реакция ускоряется при облучении ультрафиолетовым светом, в результате которого ионы Fe³⁺ конвертируются в ионы Fe²⁺ с образованием дополнительного количества гидроксил-радикалов:



Таким образом, получение водорода из органических веществ может осуществляться в условиях со-
вмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа.

Наибольшая производительность катализаторов наблюдается при генерировании H₂ из растворов щавелевой кислоты с добавкой H₂O₂ (табл. 2). При этом в присутствии образца VN эффективность выделения H₂ в условиях видимого света значительно выше, чем при УФ-облучении. Композит на основе нитрида ванадия содержит наибольшее количество железа (табл. 1), при растворении которого образуется фото-активный ферриоксалатный комплекс [Fe(C₂O₄)₃]³⁻, который подвергается фотолизу в области 400–500 нм и с высоким квантовым выходом (1.24) генерирует Fe²⁺ и гидроксил-радикалы [13]:



Согласно [14], карбоновые кислоты окисляются гидроксил-радикалами с выделением водорода. Установлено [15], что фотохимическое разложение муравьиной кислоты может проходить с выделением CO₂ и H₂. В настоящее время муравьиная кислота остается одним из перспективных «жертвенных» реагентов.

Композиты SiN и TiN характеризуются небольшим и практически одинаковым содержанием поверхностного железа (табл. 1). Вместе с тем образец на основе нитрида кремния проявляет значительно большую производительность генерирования H₂ во всех системах при видимом облучении. Это свидетельствует об участии в фотокаталитическом процессе полупро-

Таблица 2

Сравнение производительности композитов по генерированию H₂ из растворов «жертвенных» реагентов при УФ- и видимом облучении

Система, моль·л ⁻¹	Производительность, мкмоль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹					
	УФ-облучение			видимое облучение		
	SiN	TiN	VN	SiN	TiN	VN
0.5 H ₂ C ₂ O ₄ /0.001 H ₂ O ₂	755	644	756	660	190	1070
0.5 HCOOH/0.001 H ₂ O ₂	Не исследовали	541	561	201	145	759
1% C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (сахароза), pH 2	276	342	259	157.	62	225
0.5 HCOOH/0.001 H ₂ O ₂ (без композита)	13			11		

Таблица 3

Результаты фотокаталитического генерирования H_2 из растворов карбоновых кислот в отсутствие и с добавкой H_2O_2 при облучении видимым светом

Композит	Система, моль·л ⁻¹	Производительность, мкмоль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹	
		H_2O_2	без H_2O_2
VN	0.5 HCOOH	759	623
VN	0.5 HOOC-CH ₂ -CH(OH)-COOH (яблочная кислота)	75	60
BN	0.05 H ₂ C ₂ O ₄	489	315
SiN	0.5 HCOOH	201	386
TiN	0.5 HCOOH	145	228

водниковой фазы SiC ($E_g = 2.4$ эВ), поглощающей в области наиболее интенсивного излучения лампы видимого света при 450 нм, и роли гетерогенного фотокатализа. В пользу гетерогенного фотокатализа свидетельствует и тот факт, что эффективность получения H_2 из растворов «жертвенных» реагентов с добавкой H_2O_2 при УФ-облучении для всех композитов различается незначительно. Это может быть связано с присутствием в керамической матрице полупроводниковых фаз с близкими значениями E_g (3.1–3.4 эВ).

Представляло интерес оценить влияние процесса фото-Фентона на скорость выделения молекулярного H_2 из органических веществ в условиях видимого света при использовании железокерамических композитов. Для этого проводили фотокаталитический эксперимент получения H_2 из карбоновых кислот в присутствии композитов в отсутствие и с добавкой H_2O_2 (табл. 3). Присутствие H_2O_2 неоднозначно влияет на производительность фотокаталитического генерирования H_2 из карбоновых кислот. Для композитов с большим содержанием железа (VN, BN) добавка в раствор H_2O_2 заметно повышает скорость выделения H_2 , что говорит о роли гомогенного катализа с участием фото-Фентон реакции. Напротив, при применении композитов с небольшим содержанием железа (SiN, TiN) присутствие H_2O_2 снижает производство молекулярного водорода. Вероятно, являясь акцептором электронов, H_2O_2 конкурирует за электроны зоны проводимости катализатора и снижает эффективность генерации H_2 . Эти закономерности подтверждают участие композитов в процессе генерирования H_2 по принципу гетерогенного фотокатализа.

Выводы

Железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитридов, полученные в режиме

автоволнового горения, являются перспективными фотокатализаторами для генерирования молекулярного водорода из органических веществ в условиях видимого облучения. Эффективность катализаторов обусловлена наличием в керамической матрице полупроводниковых соединений и фазы металлического железа, что в присутствии H_2O_2 дает возможность для совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа. Наибольшая производительность катализаторов (700–1000 мкмоль·г⁻¹·ч⁻¹) наблюдается при получении H_2 из растворов щавелевой кислоты с добавкой H_2O_2 . При этом в присутствии композита на основе нитрида ванадия, содержащего большое количество железа, эффективность выделения H_2 из $H_2C_2O_4$ при облучении видимым светом значительно выше, чем при УФ-облучении, что обусловлено высокой фотоактивностью образующегося ферриоксалатного комплекса $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ в области 400–500 нм. Высокая эффективность фотокаталитического генерирования H_2 в присутствии композита SiN при облучении видимым светом в диапазоне 450–600 нм связана с наличием в керамической матрице полупроводниковой фазы SiC, имеющей ширину запрещенной зоны 2.4 эВ.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания для Томского научного центра СО РАН (№ 0365-2019-0005) и научного проекта, выполненного при поддержке Программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Скворцова Лидия Николаевна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1496-2214>

Артюх Иван Андреевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9427-1132>

Болгару Константин Александрович, к.т.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6772-8192>

Пичиков Иван Алексеевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7800-7849>

Список литературы

- [1] Мансуров Р. Р., Сафронов А. П., Саматов О. М., Бекетов И. В., Медведев А. И., Лакиза Н. В. Фотокаталитическая активность наночастиц диоксида титана, полученных методами физического диспергирования // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 2. С. 22–29 [Mansurov R. R., Safronov A. P., Samatov O. V., Beketov I. V., Medvedev A. I., Lakiza N. V. Photocatalytic activity of titanium dioxide nanoparticles immobilized in the polymer network of polyacrylamide hydrogel // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 10. P. 1712–1721. <https://doi.org/10.1134/S1070427217100238>].
- [2] Kumaravel V., Mathew S., Bartlett J., Pillai S. C. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances // Appl. Catal. B: Environmental. 2019. V. 244. P. 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>
- [3] Jamali-Sheini F., Cheraghizade M., Heshmatynezhad L. An efficient wide range photodetector fabricated using a bilayer Bi₂S₃/SnS heterojunction thin film // Semicond. Sci. Technol. 2019. V. 34. 045008. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab0723>
- [4] Jamali-Sheini F., Cheraghizade M., Yousefi R. Ultrasonic synthesis of In-doped SnS nanoparticles and their physical properties // Solid State Sci. 2018. V. 79. P. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.03.005>
- [5] Markovskaya D. V., Kozlova E. A., Stonkus O. A., Saraev A. A., Cherepanova S. V., Parmon V. N. Evolution of the state of copper-based Co-catalysts of the Cd_{0.3}Zn_{0.7}S photocatalyst at the photoproduction of hydrogen under action of visible light // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. N 51. P. 30067–30075. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.104>.
- [6] Acar C., Dincer I., Naterer G. F. Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production // Int. J. Energy Res. 2016. V. 40. N 11. P. 1449–1473. <https://doi.org/10.1002/er.3549>
- [7] Скворцова Л. Н., Баталова В. Н., Чухломина Л. Н., Мокроусов Г. М. Применение композитов на основе нитрида бора в совмещенном фотокаталитическом процессе получения водорода и деградации растворимых органических веществ // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 5. С. 569–575 [Skvortsova L. N., Batalova V. N., Chukhlomina L. N., Mokrousov G. M. Catalytic use of composites based on boron nitride in combined photocatalytic process for generation of hydrogen and degradation of soluble organic substances // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 5. P. 561–566.
- [8] Скворцова Л. Н., Баталова В. Н., Болгару К. А., Артюх И. А., Регер А. А. Фотокаталитическое генерирование водорода при деградации растворимых органических загрязнителей с применением металлокерамических композитов // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 1. С. 126–132 [Skvortsova L. N., Batalova V. N., Bolgaru K. A., Artyukh I. A., Reger A. A. Photocatalytic generation of hydrogen in degrading soluble organic pollutants with metal-ceramic composites // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 1. P. 159–165. <https://doi.org/10.1134/S10704272190100221>].
- [9] Nitride ceramics. Combustion synthesis, properties and applications / Eds A. A. Gromov, L. N. Chukhlomina. Verlag GmbH & CoGAA: Wiley VCH, 2014. P. 185–227.
- [10] Баталова В. Н., Скворцова Л. Н., Наумова Л. Б., Матейко И. О. Исследование возможности получения водорода в процессах фотокаталитической деградации органических загрязнителей воды с использованием Fe-содержащих композитов // Вестн. ТГУ. 2013. № 366. С. 197–200.
- [11] Bacardit J., Stotzner J., Chamarro E. Effect of salinity on the photoFenton process // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. N 23. P. 7615–7619.
- [12] Wadley S., Waite T. D. Fenton processes-advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing, London, 2004. P. 111–135.
- [13] Hislop K. A., Bolton J. R. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ferrioxalate/H₂O₂ system // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. N 18. P. 3119–3126.
- [14] Махоткина О. А., Кузнецова Е. В., Матвиенко Л. Г., Пармон В. Н. Гетерогенная система Фентона для глубокого окисления токсичных органических веществ в водных растворах // Катализ в пром-сти. 2006. № 4. С. 30–37.
- [15] Allmand A. J., Reeve L. J. The photochemical decomposition of aqueous formic acid solutions // J. Chem. Soc. 1926. V. 129. P. 2852–2863.

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ *гем*-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВЫЙ И 1,3-ДИОКСОЛАНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ

© Г. Н. Сахабутдинова, Е. А. Яковенко, Г. З. Раскильдина, С. С. Злотский

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1
E-mail: graskildina444@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 сентября 2019 г.

После доработки 17 марта 2020 г.

Принята к публикации 8 апреля 2020 г.

Синтезированы с высоким выходом четвертичные аммонийные соли, содержащие гем-дихлорциклопропановые и 1,3-диоксолановые группы. Изучены реакции дихлоркарбенирования стирола и О-алкилирования 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана в присутствии четвертичных аммонийных солей. Установлено, что в реакции О-алкилирования максимальной эффективностью в ряду изученных катализаторов обладают соединения, содержащие циклоацетальные и аллильные группы. Структуры выделенных солей были доказаны методами ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

Ключевые слова: четвертичная аммонийная соль; гем-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты; гексаметилентетрамин; 4-[(аллилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан

DOI: 10.31857/S004446182007004X

Четвертичные аммонийные соли являются одним из наиболее часто применяемых классов дезинфицирующих средств в медицине, текстильной, лакокрасочной и пищевой промышленности благодаря их относительно низкой токсичности для человека и животных [1–3]. Этим определяется важность и актуальность синтеза новых четвертичных аммонийных солей и оценка их каталитической активности в реакциях.

В работе [4] предложен способ получения четвертичных солей из легкодоступных соединений пиридина в качестве исходных реагентов. Недостатками данного способа являются многостадийность синтеза и продолжительность реакции.

Ранее нами было показано, что присутствие гем-дихлорциклопропанового и циклоацетального фрагментов в структуре молекул повышает их биологическую активность [5]. Целью настоящей работы являлось получение новых четвертичных аммонийных солей, содержащих гем-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты, и оценка их каталитической активности в реакциях дихлоркарбенирова-

ния стирола и О-алкилирования 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана.

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGC 5300 Mega Series Carlo Erba с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель — гелий, расход 30 мл·мин⁻¹, колонка капиллярная длиной 25 м, фаза SE-30. Условия анализа: программирование температуры от 50 до 280°C со скоростью подъема 8 град·мин⁻¹, температура детектора 250°C, испарителя — 300°C, газ-носитель — гелий, 30 мл·мин⁻¹. Идентификацию продуктов осуществляли по известным значениям времени удерживания. Масс-спектры получали на приборе Кристалл-5000М (капиллярная колонка длиной 30 м, температура в колонке от 80 до 280°C, температура переходной линии 300°C, температура источника ионов 300°C). Повышение температуры происходило со скоростью 20 град·мин⁻¹. Газ-носитель — гелий. Спектры ЯМР регистрировали на

спектрометре Bruker AVANCE-500 (^1H 500.13 МГц) в CDCl_3 .

В работе использовались свежеперегранные растворители фирмы ООО «Техресурс»: хлористый метилен (х.ч.), хлороформ (х.ч.), петролейный эфир (х.ч.), бензол (х.ч.), толуол (х.ч.); свежепрокаленные соли фирмы ООО «Стеклоприбор»: CaCl_2 («чистый»), MgSO_4 («чистый»); третичные амины — 4-[(2,2-дихлороциклопропил)метил]морфолин, 4-(1,3-диоксолан-2-илметил)морфолин, 4-(1,3-диоксолан-4-илметил)морфолин, полученные по методике [6].

Общая методика получения четвертичных аммонийных солей 4-[(2,2-дихлорциклопропил)метил]-4-пропен-2-илморфолиний-4 бромида или хлорида, 4-(1,3-диоксолан-2-илметил)-4-пропен-2-илморфолиний-4 бромида или хлорида, 4-(1,3-диоксолан-4-илметил)-4-пропен-2-илморфолиний-4 бромида или хлорида, 4-бензил-4-(1,3-диоксолан-2-илметил)морфолиний-4 бромида или хлорида. В круглодонную колбу емкостью 100 мл загружали 0.5 г (0.002 моль) 4-[(2,2-дихлороциклопропил)метил]морфолина, либо 0.3 г (0.002 моль) 4-(1,3-диоксолан-2-илметил)морфолина, либо 0.3 г (0.002 моль) 4-(1,3-диоксолан-4-илметил)морфолина и 0.002 моль бромистого (либо хлористого) аллила (либо бензила). Реакционную массу выдерживали 2 ч при комнатной температуре. Продукт, первоначально выпавший в виде масла, полностью закристаллизовывался. Смесь отфильтровывали, остаток на фильтре промывали бензолом (2×100 мл) и сушили в вакууме.

4-[(2,2-Дихлорциклопропил)метил]-4-пропен-2-илморфолиний-4 бромид (1а) или хлорид (2а). Белый порошок, выход (1а) — 87, (2а) — 70%; $T_{\text{пл}}$ 60 (1а) и 53°C (2а). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.67 т (1H, $\text{C}^{10}\text{H}_{2\text{a}}$, J 7.7 Гц), 2.03 т (1H, $\text{C}^{10}\text{H}_{2\text{b}}$, J 7.7 Гц), 2.30–2.41 м (1H, C^8H), 3.76 т (4H, $2\text{C}^{3,5}\text{H}_2$, J 8.6 Гц), 3.83–3.89 м (2H, C^7H_2), 4.03–4.09 м (2H, C^{13}H_2), 4.19 т (4H, $2\text{C}^{2,6}\text{H}_2$, J 8.6 Гц), 5.75 д (1H, $\text{C}^{15}\text{H}_{2\text{a}}$, J 9.7 Гц), 5.95 д (1H, $\text{C}^{15}\text{H}_{2\text{b}}$, J 9.7 Гц), 6.10–6.14 м (1H, C^{14}H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 23.33 (C^8H), 26.32 (C^{10}H_2), 56.84 ($2\text{C}^{3,5}\text{H}_2$), 57.27 (C^7H_2), 60.51 ($2\text{C}^{2,6}\text{H}_2$), 60.58 (C^9), 61.24 (C^{13}H_2), 123.54 (C^{14}H), 130.83 (C^{15}H_2).

4-(1,3-Диоксолан-2-илметил)-4-пропен-2-илморфолиний-4 бромид (1б) или хлорид (2б). Белый порошок, выход (1б) — 81, (2б) — 66%; $T_{\text{пл}}$ 63 (1б) и 60°C (2б). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.47–3.59 м (1H, $2\text{C}^{8,12}\text{H}_2$), 3.67 д (2H, C^6H_2 , J 4.3 Гц), 3.86 т (2H, C^5H_2 , J 7.0 Гц), 3.93–3.96 м (4H, $2\text{C}^{9,11}\text{H}_2$), 3.98 т (2H, C^4H_2 , J 7.0 Гц), 4.34 д (2H, C^{13}H_2 , J 7.1 Гц), 5.50 т (1H, C^2H , J 4.2 Гц), 5.64 д (1H, $\text{C}^{15}\text{H}_{2\text{a}}$, J 10.3 Гц), 5.72 д (1H, $\text{C}^{15}\text{H}_{2\text{b}}$, J 10.3 Гц), 5.99–6.09 м (1H, C^{14}H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 58.62 ($2\text{C}^{8,12}\text{H}_2$),

59.01 (C^{13}H_2), 59.93 ($2\text{C}^{9,11}\text{H}_2$), 62.23 (C^6H_2), 65.13 ($2\text{C}^{4,5}\text{H}_2$), 97.52 (C^2H), 125.52 (C^{14}H), 128.70 (C^{15}H_2).

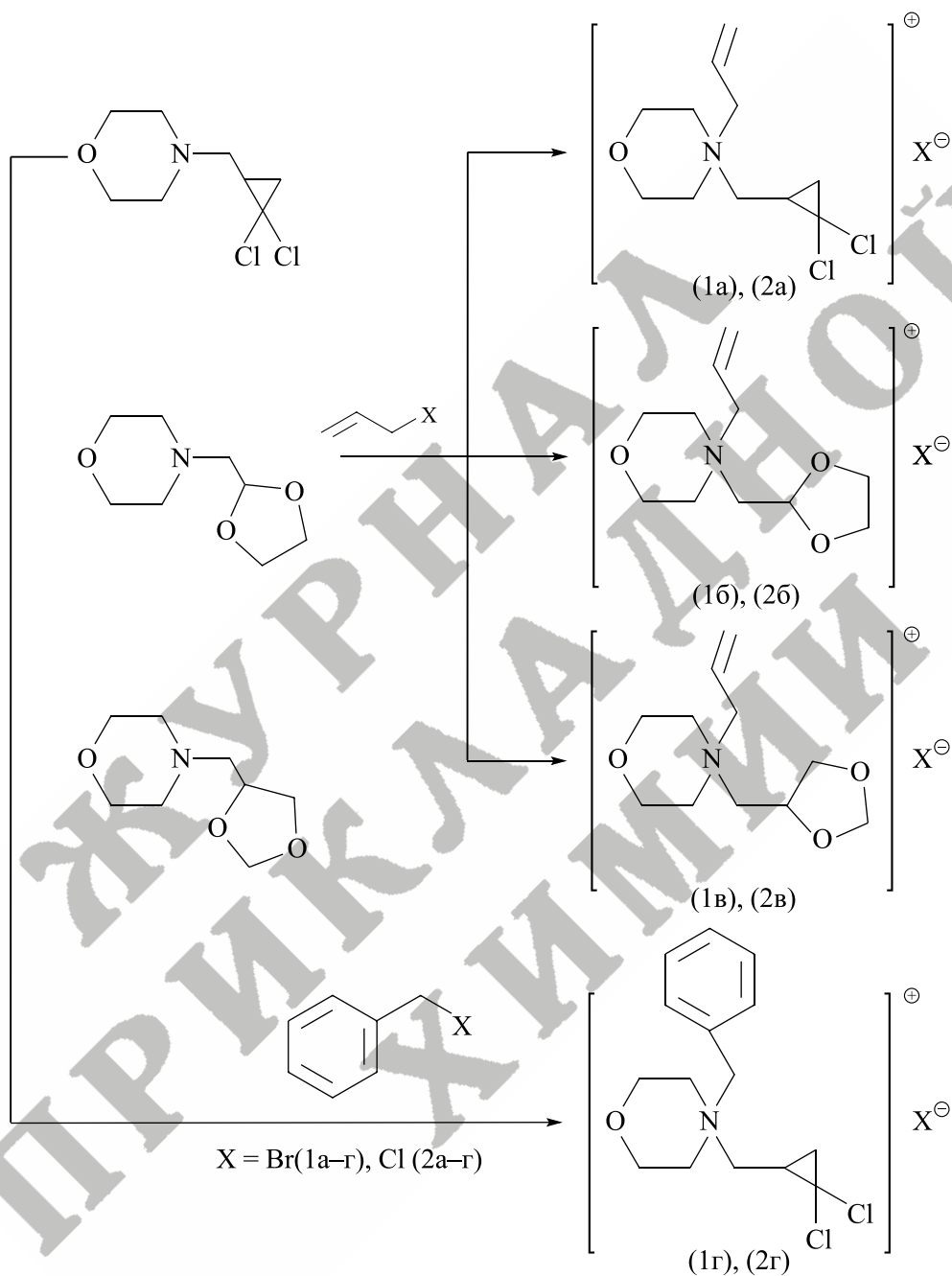
4-(1,3-Диоксолан-4-илметил)-4-пропен-2-илморфолиний-4 бромид (1в) или хлорид (2в). Белый порошок, выход (1в) — 50, (2в) — 40%; $T_{\text{пл}}$ 65 (1в) и 61°C (2в). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.43–3.55 м (1H, $2\text{C}^{8,12}\text{H}_2$), 3.62 д (2H, C^6H_2 , J 4.3 Гц), 3.66–4.10 м (2H, C^4H_2), 3.90–3.98 м (4H, $2\text{C}^{9,11}\text{H}_2$), 4.33 д (2H, C^{13}H_2 , J 7.1 Гц), 4.57 к (1H, C^5H , J 7.0 Гц), 4.93 с (2H, C^2H_2), 5.62 д (1H, $\text{C}^{15}\text{H}_{2\text{a}}$, J 10.3 Гц), 5.70 д (1H, $\text{C}^{15}\text{H}_{2\text{b}}$, J 10.3 Гц), 5.96–6.00 м (1H, C^{14}H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 60.52 ($2\text{C}^{8,12}\text{H}_2$), 61.50 (C^{13}H_2), 61.60 ($2\text{C}^{9,11}\text{H}_2$), 63.53 (C^6H_2), 75.03 (C^4H_2), 75.74 (C^5H), 93.83 (C^2H_2), 125.52 (C^{15}H_2), 131.80 (C^{14}H).

4-Бензил-4-(1,3-диоксолан-2-илметил)морфолиний-4 бромид (1г) или хлорид (2г). Белый порошок, выход (1г) — 83, (2г) — 79%; $T_{\text{пл}}$ 56 (1г) и 53°C (2г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.56 т (1H, $\text{C}^{10}\text{H}_{2\text{a}}$, J 7.6 Гц), 1.64 т (1H, $\text{C}^{10}\text{H}_{2\text{b}}$, J 7.6 Гц), 1.78–2.12 м (1H, C^8H), 3.35 т (4H, $2\text{C}^{3,5}\text{H}_2$, J 8.6 Гц), 3.710–3.77 м (2H, C^7H_2), 4.07 т (4H, $2\text{C}^{2,6}\text{H}_2$, J 8.6 Гц), 4.84 с (1H, C^{11}H_2), 7.30 т (2H, $2\text{C}^{14,16}\text{H}$, J 9.7 Гц), 7.33 т (1H, C^{15}H , J 9.7 Гц), 7.45 т (2H, $2\text{C}^{13,17}\text{H}$, J 9.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 27.32 (C^{10}H_2), 29.05 (C^8H), 58.51 (C^7H_2), 61.66 (C^9), 62.27 ($2\text{C}^{2,6}\text{H}_2$), 63.50 (C^{11}H_2), 63.53 ($2\text{C}^{3,5}\text{H}_2$), 127.04 (C^{12}), 129.44 ($2\text{C}^{14,16}\text{H}$), 130.34 (C^{15}H), 134.69 ($2\text{C}^{13,17}\text{H}_2$).

Общая методика получения 1-[(2,2-дихлорциклопропил)метил]-3,5,7-триаза-1-азониатрицикло[3,3,1,1]декан бромида и хлорида. В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещали раствор 1 г (0.007 моль) гексаметилентетрамина (уротропина) в 10 мл хлороформа и при перемешивании прибавляли раствор 0.007 моль 2-(бромметил)-1,1-дихлорциклопропана либо 2-(хлорметил)-1,1-дихлорциклопропана в 10 мл хлороформа. Реакционную смесь кипятили на водяной бане при 60°C в течение 4 ч, затем охлаждали и добавляли равное по объему количество сухого петролейного эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром и высушивали в вакууме при температуре 35–40°C.

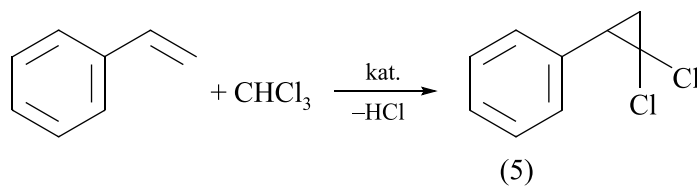
1-[(2,2-Дихлорциклопропил)метил]-3,5,7-триаза-1-азониатрицикло[3,3,1,1]декан бромид (3а) или хлорид (3б). Желтый порошок, выход (3а) — 68, (3б) — 55%; $T_{\text{пл}}$ 48 (3а) и 39°C (3б). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.89 т (1H, $\text{C}^{14}\text{H}_{2\text{a}}$, J 7.7 Гц), 1.06 т (1H, C^{14}H_2 , H_b , J 7.7 Гц), 1.56–1.68 м (1H, C^{12}H), 2.31 д.д (1H, $\text{C}^{11}\text{H}_{2\text{a}}$, J 13.8 Гц, J 8.7 Гц), 2.54 д.д (1H, $\text{C}^{11}\text{H}_{2\text{b}}$, J 13.8 Гц, J 8.7 Гц), 3.70–3.79 м (6H, $3\text{C}^{2,8,10}\text{H}_2$), 4.61–4.68 м (6H, $3\text{C}^{4,6,9}\text{H}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.06

Схема



этилбензиламмоний бромид и четвертичная соль (1a), содержащая *гем*-дихлорциклопропановый фрагмент, по активности близки, а производное уротропина в этих условиях наименее активно.

В дихлоркарбенировании стирола в условиях межфазного катализа [10] лучшие результаты получены при использовании соли (1r), содержащей *гем*-дихлорциклопропановый фрагмент (рис. 2).



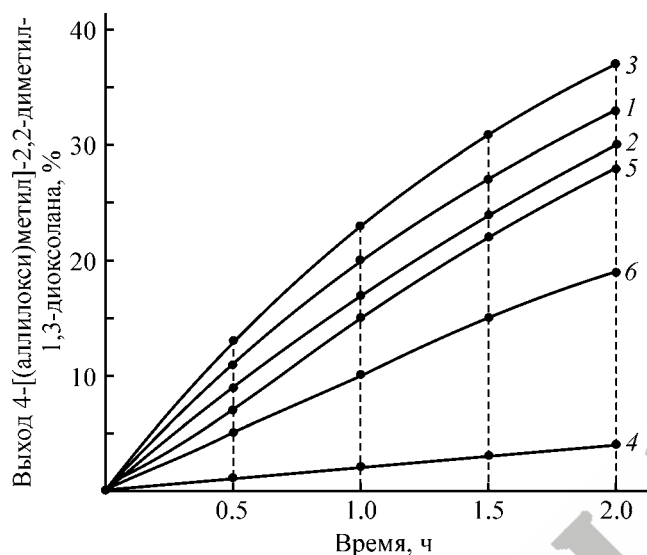


Рис. 1. Активность четвертичных аммонийных солей в синтезе 4-[(аллилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолана.

Мольное соотношение 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолан:хлористый аллил = 1:5, 50%-ный раствор NaOH, 10 мас% катализатора, температура 30°C.

1 — триэтилбензиламмоний бромид; 2 — 4-[(2,2-дихлорциклопропил)метил]-4-пропен-2-илморфолиний-4 бромид; 3 — 4-(1,3-диоксолан-2-илметил)-4-пропен-2-илморфолиний-4 бромид, 4-(1,3-диоксолан-4-илметил)-4-пропен-2-илморфолиний-4 бромид; 4 — без катализатора; 5 — 4-бензил-4-(1,3-диоксолан-2-илметил)-морфолиний-4 бромид; 6 — 1-[(2,2-дихлорциклопропил)метил]-3,5,7-триаза-1-азониатрицикло[3.3.1.1]декан бромид.

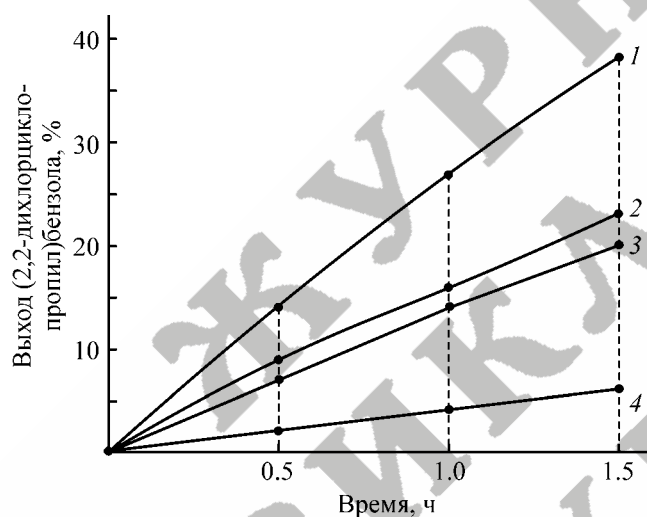


Рис. 2. Активность четвертичных аммонийных солей в синтезе (2,2-дихлорциклопропил)бензола.

Мольное соотношение стирол:CHCl₃ = 1:10, 50%-ный раствор NaOH, 10 мас% катализатора, температура 0°C.

1 — 4-бензил-4-(1,3-диоксолан-2-илметил)морфолиний-4 бромид, 2 — триэтилбензиламмоний бромид, 3 — 1-[(2,2-дихлорциклопропил)метил]-3,5,7-триаза-1-азониатрицикло[3.3.1.1]декан бромид, 4 — без катализатора.

Соль уротропина (3а) по активности близка к известному катализатору триэтилбензиламмоний бромиду (рис. 2).

Полученные данные показывают, что присутствие в молекулах четвертичных солей заместителей, строение которых совпадает со структурой реагентов, увеличивает их каталитическую активность.

Выводы

На основе третичных аминов, содержащих *гем*-дихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты, синтезированы новые четвертичные аммонийные соли с выходом 40–87%. Установлено, что в реакции О-алкилирования 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана хлористым аллилом соли — 4-(1,3-диоксолан-2-илметил)-4-пропен-2-

илморфолиний-4 бромид и 4-(1,3-диоксолан-4-илметил)-4-пропен-2-илморфолиний-4 бромид, в которых присутствуют циклоацетальная и аллильная группы, обладают максимальной эффективностью в ряду изученных катализаторов. Введение в реакцию дихлоркарбенирования стирола в условиях межфазного катализа 4-бензил-4-(1,3-диоксолан-2-илметил)-морфолиний-4 бромида, содержащего *гем*-дихлорциклопропановый фрагмент, повысило активность до 35%.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Л. В. Спирихину, заведующему лабораторией ФХМА УФИЦ РАН, за оказанное содействие в идентификации структуры соединений.

Финансирование работы

Исследования выполнены при поддержке РФФИ конкурса мол_эв_а (Эврика! Идея) по договору № 19-33-80002\19 от 07.12.2018.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Все авторы участвовали во всех стадиях исследования, подготовки и в обсуждении результатов статьи.

Информация об авторах

Сахабутдинова Гульнур Назифулловна, преподаватель кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5655-1915>

Яковенко Евгения Андреевна, инженер-лаборант кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0559-391X>

Раскильдина Гульнара Зинуровна, к.х.н., доцент кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

Злотский Семен Соломонович, д.х.н., заведующий кафедрой «Общая, аналитическая и прикладная химия» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

Список литературы

- [1] *Block S. S.* Disinfection, Sterilization and Preservation. Lippincott, Williams & Wilkins, Philadelphia, U.S.A., 2001. P. 283–319.
<https://doi.org/10.1017/S0195941700084289>
- [2] *Chanawanno K., Chantrapromma S., Anantapong T., Kanjana-Opas A., Fun H.-K.* Synthesis, structure and in vitro antibacterial activities of new hybrid disinfectants quaternary ammonium compounds: Pyridinium and quinolinium stilbene benzenesulfonates // *Eur. J. Med. Chem.* 2010. V. 45. P. 4199–4208.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.06.014>
- [3] *Dopierala K., Prochaska K.* The effect of molecular structure on the surface properties of selected quaternary ammonium salts // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 479. N 1. P. 28–31.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.06.014>
- [4] *Ng C. L. L., Singhal V., Widmer F., Wright L. C., Sorell T. C., Jolliffe K. A.* Synthesis, antifungal and hemolytic activity of a series of bis(pyridinium) alkanes // *Bioorg. Med. Chem.* 2007. V. 15. N 10. P. 3422–3429.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2007.03.018>
- [5] *Валиев В. Ф., Яковенко Е. А., Булатова Ю. И., Миракян М. С., Борисова Ю. Г., Михайлова Н. Н., Раскильдина Г. З.* Производные спиртов и аминов, содержащих циклопропановый и циклоацетальный фрагменты // *Баш. хим. журн.* 2016. Т. 23. № 4. С. 94–98.
- [6] *Казакова А. Н., Тимофеева С. А., Юмакаева Ю. М., Хайруллина А. Ф., Злотский С. С.* Синтез аминов, содержащих циклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты // *Баш. хим. журн.* 2010. Т. 17. № 4. С. 19–23.
- [7] *Валиев В. Ф., Раскильдина Г. З., Мудрик Т. П., Богомазова А. А., Злотский С. С.* Синтез полифункциональных вицинальных гликолей // *Баш. хим. журн.* 2014. Т. 21. № 3. С. 25–27.
- [8] *Раскильдина Г. З., Борисова Ю. Г., Валиев В. Ф., Михайлова Н. Н., Злотский С. С., Заиков Г. Е., Емелина О. Ю.* Замещенные простые эфиры и ацетали, обладающие биологической активностью // *Вест. Казан. техн. ун-та.* 2014. Т. 17. № 15. С. 166–169.
- [9] *Gage J. L., Branchaud B. P.* Exploratory studies on reactions of cobaloxime π -cations with C-nucleophiles: Irreversible alkene decomplexation versus nucleophilic capture // *J. Org. Chem.* 1996. V. 61. P. 831–837.
<https://doi.org/10.1021/jo951319i>
- [10] *Валиев В. Ф., Раскильдина Г. З., Злотский С. С.* Синтез третичных аминов, содержащих гемдихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 5. С. 619–623 [*Valiev V. F., Raskil'dina G. Z., Zlotskii S. S.* Synthesis of tertiary amines containing gemdichlorocyclopropane and cycloacetal fragments // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 5. P. 753–757.
<https://doi.org/10.1134/S1070427216050116>].

ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ОКСИФТОРИДНОГО СТЕКЛА

© О. Ж. Аюрова, Н. М. Кожевникова, Д. М. Могнонов, О. В. Ильина*,
М. С. Дашицыренова, В. Н. Корнопольцев

Байкальский институт природопользования СО РАН,
670047, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6

* E-mail: olil2@yandex.ru

Поступила в Редакцию 20 ноября 2019 г.

После доработки 10 декабря 2019 г.

Принята к публикации 17 февраля 2020 г.

Изучена термоокислительная деградация полимерного композитного материала на основе политетрафторэтилена и оксифторидного стекла состава $18\text{BaF}_2\text{--}31\text{SiO}_2\text{--}19\text{B}_2\text{O}_3\text{--}24\text{BaO--}8\text{TiO}_2$ в динамических условиях. Отмечено, что процесс разложения протекает в несколько стадий. Методом масс-спектрометрии исследованы газообразные продукты термоокислительной деградации композитного материала. Результаты термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии показали стабилизирующее влияние оксифторидного стекла на устойчивость политетрафторэтилена при повышенных температурах.

Ключевые слова: политетрафторэтилен; оксифторидное стекло; термоокислительная деградация
DOI: 10.31857/S0044461820070051

Одним из важнейших свойств политетрафторэтилена (ПТФЭ) наряду с низким коэффициентом трения и хорошими диэлектрическими свойствами, определяющих области практического применения этого полимера, является высокая термостойкость. Еще более широкое практическое использование политетрафторэтилена обеспечивается за счет введения в полимер дисперсных наполнителей неорганической и органической природы, позволяющих существенно изменять физико-механические свойства и повышать износостойкость [1–3].

Ранее нами были получены полимерные композитные материалы на основе политетрафторэтилена и LiF-оксифторидного стекла и обнаружено существенное повышение их износостойкости по сравнению с

чистым политетрафторэтиленом [4]. В связи с этим представляет интерес изучение влияния оксифторидного стекла на устойчивость ПТФЭ при повышенных температурах, что позволит прогнозировать поведение полученных композитов в широком температурном интервале.

Цель работы — получение композитного материала на основе политетрафторэтилена, модифицированного BaF_2 -оксифторидным стеклом, и исследование его термоокислительной устойчивости.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали политетрафторэтилен марки ПН 1704 (Кирово-

Чепецкий химический комбинат), ГОСТ 10007–80 «Фторопласт-4. Технические условия (с изменениями № 1, 2)».

Наполнитель для получения композитных материалов – оксифторидное стекло состава (мас%): $18\text{BaF}_2\text{--}31\text{SiO}_2\text{--}19\text{B}_2\text{O}_3\text{--}24\text{BaO--}8\text{TiO}_2$ — синтезировали путем введения кристаллической фазы BaF_2 при термообработке боросиликатного стекла в температурном интервале стеклования $500\text{--}850^\circ\text{C}$. В качестве исходных компонентов для синтеза BaF_2 -оксифторидного стекла применяли BaF_2 и оксиды SiO_2 , B_2O_3 , BaO , TiO_2 квалификации х.ч. Достижение равновесия в образцах стекла контролировали рентгенографически (автодифрактометр D8 ADVANCE Bruker). Оксифторидное стекло измельчали в планетарной мельнице и просеивали через сито 0.25.

Композиционные материалы готовили смешением в высокоскоростном смесителе ($\omega = 3000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, $\tau = 30 \text{ с}$). Массовая доля оксифторидного стекла в композитах составляла 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30%.

Образцы композиционных материалов для физико-механических испытаний получали прессованием под давлением 50 МПа и последующим спеканием образцов при $T = 370 \pm 5^\circ\text{C}$ в печи с воздушной атмосферой по стандартной технологии (скорость нагрева $100 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$, выдержка 0.5 ч на 1 мм толщины образца, охлаждение в закрытой печи, нормализация при комнатной температуре в течение 1 сут).

Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) регистрировали на синхронном термоанализаторе STA 449C (Netzsch, Германия) при скорости подъема температуры $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в атмосфере воздуха.

Качественный анализ газообразных продуктов деструкции композитов в воздушной и инертной ат-

мосфере проводили на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 C (Netzsch, Германия), совмещенном с синхронным термоанализатором.

ИК-спектры образцов регистрировали в диапазоне $2000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker, Германия).

Рентгенограммы образцов получали на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия).

Обсуждение результатов

Термоокислительная устойчивость политетрафторэтилена связана со строением его макромолекулы (наличие реакционноспособных групп, дефектность цепи, внутри- и межмолекулярные взаимодействия) и структурно-морфологическими характеристиками (степень кристалличности, особенности локального порядка в аморфных областях), которые во многом определяются методами и условиями формирования образцов [5–7].

Рентгенофазовый анализ исходного ПТФЭ (рис. 1, а) показал наличие в образце как аморфной составляющей, так и кристаллической фазы. Об этом свидетельствуют гало в области $2\theta = 13\text{--}17^\circ$ и $2\theta = 30\text{--}60^\circ$, относимые к аморфной фазе, и рефлексы — к кристаллической фазе полимера. Взаимодействия полимерной матрицы с поверхностями оксифторидного стекла приводят к изменениям в структуре композита. На дифрактограмме композитного образца (рис. 1, б) видно, что в диапазоне $2\theta = 20\text{--}30^\circ$ появляется ряд рефлексов, соответствующих низкотемпературному кварцу $\alpha\text{-SiO}_2$ в аморфной фазе наполнителя. С увеличением концентрации оксифторидного наполнителя в композитных материалах интенсивность рефлексов кварца на дифрактограммах увеличивается.

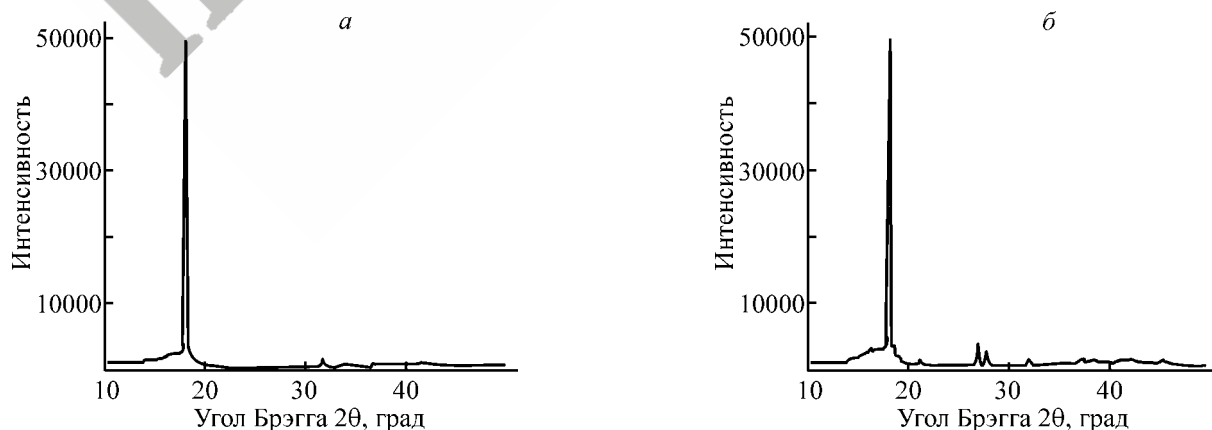


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ исходного политетрафторэтилена (а), композиционного материала состава политетрафторэтилен/ BaF_2 -оксифторидное стекло (80/20 мас%) (б).

ИК-спектр исходного политетрафторэтилена характеризуется наличием интенсивных полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям групп CF_2 (1213 и 1150 см^{-1}) и колебанию $\nu(\text{CC})$, проявляющемуся в виде перегиба при $\sim 1250\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения при 1627 и 1389 см^{-1} связаны с колебаниями концевой группы с двойной связью $-\text{CF}=\text{CF}_2$. В области ниже 650 см^{-1} располагаются полосы поглощения, соответствующие внеплоскостным колебаниям групп CF_2 : веерные колебания проявляются при 638, маятниковые — при 505 см^{-1} (рис. 2) [8, 9].

ИК-спектр наполнителя характеризуется группой полос в области $1650\text{--}750\text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям тригональных боратных единиц с различным числом концевых групп. Поглощение при 1389, 1240, 734 см^{-1} относится к колебаниям B-O в $[\text{BO}_3]$ -треугольниках, при 1576 и 424 см^{-1} — колебаниям группы B-O-Si , при 471 см^{-1} — деформационным колебаниям Si-O-Si [10–12].

В ИК-спектре полученного композита политетрафторэтилен/ BaF_2 -оксифторидное стекло наблюдаются полосы поглощения в области $1100\text{--}1000$ и $800\text{--}400\text{ см}^{-1}$, связанные с появлением колебаний треугольников $[\text{BO}_3]$ и групп Si-O-Si в структуре $\alpha\text{-SiO}_2$.

Термоокислительную деструкцию композитного материала политетрафторэтилен/ BaF_2 -оксифторидное стекло изучали методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Пик фазового перехода при 330.5°C для исходного ПТФЭ сместился на 328.0°C для полученного композита. Разложение материала проходит в три стадии:

$485\text{--}580$, $590\text{--}730$ и $735\text{--}800^\circ\text{C}$. Первая стадия характеризуется потерей 92–92.5% массы. На второй стадии потеря массы составила 6.5, на третьей — 0.5–0.6%. Основной период реакции протекает за 115 мин. Степень превращения композиционного материала при 735°C составляет 99.5%. Максимальное превращение происходит в интервале температур $500\text{--}570^\circ\text{C}$.

Кинетика реакции соответствует формальному порядку $1/3$, энергия активации реакции составляет $371\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (см. таблицу).

Введение оксифторидного стекла в полимерную матрицу оказывает термостабилизирующее влияние и снижает скорость выделения летучих продуктов (рис. 3, б).

Использование метода масс-спектрометрии позволило установить, что основными продуктами термоокислительной деструкции композитного материала являются (приведено для M^+): диоксид углерода ($m/z = 44$, $I_{\text{отн}} = 100$), моноксид углерода ($m/z = 28$, $I_{\text{отн}} = 100$), вода ($m/z = 16, 17, 18$, $I_{\text{отн}} = 100$), C_xH_y

Константа скорости термоокислительной деструкции BaF_2 -композита при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$
500	1.49
525	1.67
540	2.01
590	5.82
700	7.41

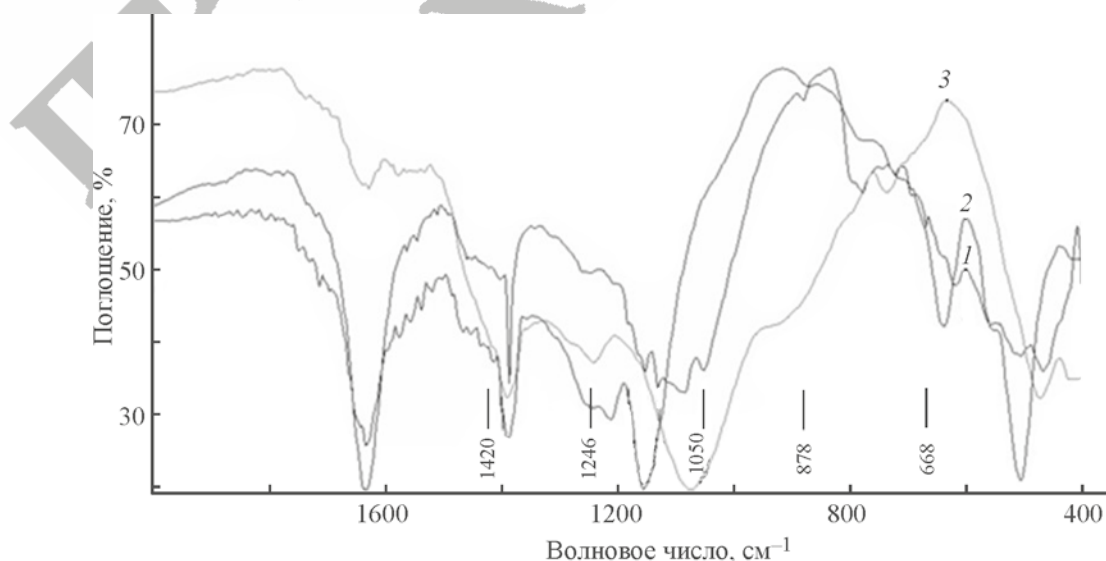


Рис. 2. ИК-спектр композиционного материала состава политетрафторэтилен/ BaF_2 -оксифторидное стекло (80/20 мас%) (1), исходного политетрафторэтилена (2), BaF_2 -оксифторидного стекла (3).

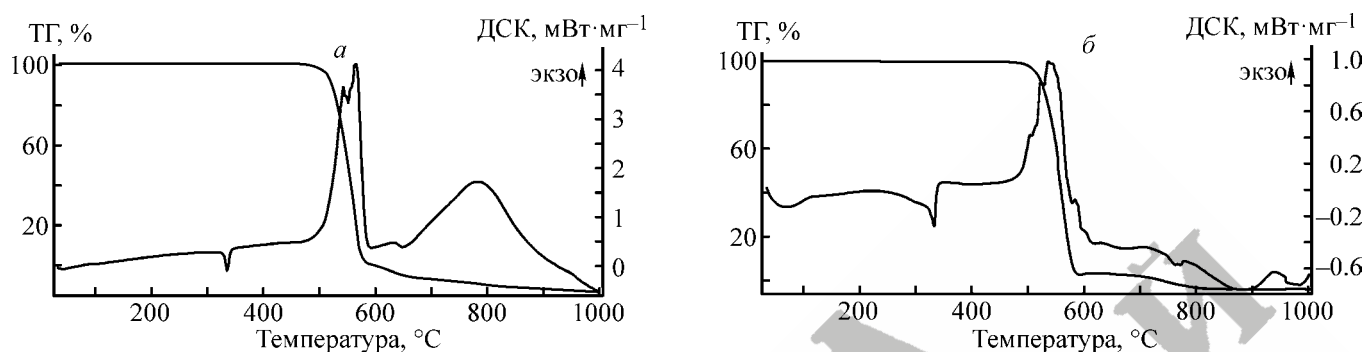


Рис. 3. Кривые термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии исходного политетрафторэтилена (а), композитного материала состава политетрафторэтилен/BaF₂-оксифторидное стекло (б).

($m/z = 29$, $I_{\text{отн}} = 13.44$), фтористый водород ($m/z = 19$, $I_{\text{отн}} = 8.06$; $m/z = 20$, $I_{\text{отн}} = 18.28$).

Состав газообразных продуктов деструкции исходного политетрафторэтилена представлен CO, CO₂, C_xH_y, H₂O и HF, относительные интенсивности которых выше в сравнении с относительными интенсивностями композита. Помимо данных продуктов наблюдается выделение незначительного количества ацетальдегида C₂H₄O.

Относительная интенсивность кислорода, активно участвующего в процессе горения, для образца исходного ПТФЭ составляет 41.40, тогда как для композита — 89.25, что свидетельствует об образовании защитного барьера на поверхности образца полимерного композитного материала, препятствующего диффузии кислорода в объем композита и его окислению.

Методами ИК-спектроскопии, ДСК (рис. 2, 3) и масс-спектрометрии установлено, что в процессе термоокислительной деструкции композита формируется защитный керамический слой, являющийся эффективным барьером процессов тепло- и массопереноса на поверхности материала, что способствует устойчивости полученного композита при повышенных температурах.

Выводы

Получены термостабильные полимерные композитные материалы на основе политетрафторэтилена и оксифторидного стекла состава 18BaF₂–31SiO₂–19B₂O₃–24BaO–8TiO₂. Установлено, что на поверхности образца полимерного композитного материала образуется защитный барьер, препятствующий диффузии кислорода в объем композита и окислению политетрафторэтилена, что способствует устойчивости композита при повышенных температурах.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (проекты № 0339-2016-0006 и 0339-2016-0007).

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. Р. В. Курбатову (лаборатория оксидных систем БИП СО РАН) за проведение измерений методом РФА.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Аюрова Оксана Жимбеевна, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4772-9133>
Кожевникова Нина Михайловна, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3621-1611>
Могнонов Дмитрий Маркович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3562-6284>
Ильина Ольга Васильевна, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4417-9829>
Дашицыренова Маргарита Сергеевна, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6926-3093>
Корнопольцев Василий Николаевич, к.т.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1970-2945>

Список литературы

- [1] Liu Z., Cai X., Ke X., You F., Zhang, Q., Gao X. Influence of CaCO₃/glass fiber hybrid fillers on the mechanical and thermal properties of polytetrafluoroethylene // Adv. Polym. Tech. 2018. V. 37. N 8. P. 2811–2819. <https://doi.org/10.1002/adv.21953>

- [2] Москалюк О. А., Самсонов А. М., Семенова И. В., Смирнова В. Е., Юдин В. Е. Механические свойства полимерных композитов с наночастицами диоксида кремния // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 2. С. 266–270. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.02.44136.1963> [Moskalyuk O. A., Samsonov A. M., Semenova I. V., Smirnova V. E., Yudin V. E. Mechanical properties of polymeric composites with carbon dioxide particles // Technical Phys. 2017. V. 62. N 2. P. 294–298. <https://doi.org/10.1134/S1063784217020219>].
- [3] Zongting Li, Ying Yuan, Minghao Yao, Lei Cao, Bin Tang, Shuren Zhang. Synthesis and characterization of PTFE/(Na_xLi_{1-x})_{0.5}Nd_{0.5}TiO₃ composites with high dielectric constant and high temperature stability for microwave substrate applications // Ceram. Int. 2019. V. 45. N 17. Part A. P. 22015–22021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.216>
- [4] Аюрова О. Ж., Кожевникова Н. М., Могнонов Д. М., Дашицыренова М. С., Корнополцев В. Н., Ильина О. В., Номоев А. В. Состав, структура и свойства композиционного материала на основе политетрафторэтилена и оксифторидной стекло-керамики // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 549–553 [Ayurova O. Z., Kozhevnikova N. M., Mognonov D. M., Dashitsyrenova M. S., Kornopol'tsev V. N., Il'ina O. V., Nomoev A. V. Composition, structure, and properties of a composite material based on polytetrafluoroethylene and oxyfluoride glass-ceramic // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 618–622. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040134>].
- [5] Odochian L., Moldoveanu C., Maftei D. TG-FTIR study on thermal degradation mechanism of PTFE under nitrogen atmosphere and in air. Influence of the grain size // Thermochim. Acta. 2014. V. 598. P. 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.10.023>
- [6] Odochian L., Moldoveanu C., Mocan, A. M., Carja G. Contributions to the thermal degradation mechanism under nitrogen atmosphere of PTFE by TG-FTIR analysis. Influence of the additive nature // Thermochim. Acta. 2011. V. 526. N 1–2. P. 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.09.019>
- [7] Кудашев С. В., Кузнецов М. В., Варфоломеев М. А., Емельянов Д. А., Гресь И. М., Ваниев М. А. Термическая и термоокислительная деструкция полиэтилентерефталата, модифицированного композицией на основе полифторированного спирта // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 3. С. 372–376 [Kudashev S. V., Gres' I. M., Vaniev M. A., Kuznetsov M. V., Varfolomeev M. F., Emel'yanov D. A. Thermal and thermo-oxidative destruction of poly(ethylene terephthalate) modified with formulation based on polyfluorinated alcohol // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 3. P. 412–416. <https://doi.org/10.1134/S1070427218030114>].
- [8] Игнатьева Л. Н., Бузник В. М. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и модифицированных форм // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 3. С. 39–146 [Ignat'eva L. N., Buznik V. M. IR-spectroscopic examination of polytetrafluoroethylene and its modified forms // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. N 3. P. 677–685. <https://doi.org/10.1134/S1070363209030499>].
- [9] Wang R., Xu G., He Y. Structure and properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) fibers // E-Polymers. 2017. V. 17. N 3. P. 215–220. <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0059>
- [10] Еремяшев В. Е., Осипов А. А., Осипова Н. Л. Структура боросиликатных стекол при замещении катиона натрия катионами щелочноземельных металлов // Стекло и керамика. 2011. № 7. С. 3–6 [Eremyashev V. E., Osipov A. A., Osipova N. L. Effect of alkaline-earth cation substitution for sodium on the structure of borosilicate glasses // Glass Ceram. 2011. V. 68. N 7–8. P. 205–208. <https://doi.org/10.1007/s10717-011-9353-5>].
- [11] Еремяшев В. Е., Миронов А. Б. Влияние железа на структуру калиевых боросиликатных стекол // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 2. С. 218–222. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15020062> [Eremyashev V. E., Mironov A. B. Effect of Fe on the structure of potassium borosilicate glasses // Inorg. Mater. 2015. V. 51. N 2. P. 177–181. <https://doi.org/10.1134/S0020168515020065>].
- [12] Батуева С. Ю., Кожевникова Н. М. Синтез и исследование прозрачных оксифторидных стекол, легированных ионами Eu³⁺ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1099–1104. <https://doi.org/10.1134/s0002337x18100032> [Batueva S. Yu., Kozhevnikova N. M. Preparation and characterization of Eu³⁺-doped transparent oxyfluoride glasses // Inorg. Mater. 2018. V. 54. N 10. P. 1039–1044. <https://doi.org/10.1134/S0020168518100035>].

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И Na-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ СЕПАРАЦИОННЫХ ЦЕЛЕЙ

© Г. Г. Аракелов¹, К. С. Смирнова², А. Г. Ничволодин², С. Д. Хижняк¹,
А. В. Соколов^{1*}, П. М. Пахомов¹

¹ Тверской государственный университет,
170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35

² АО «Электросточник»,
410071, г. Саратов, ул. Рабочая, д. 205

* E-mail: cokolav@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 июля 2019 г.

После доработки 20 ноября 2019 г.

Принята к публикации 5 марта 2020 г.

Рассмотрена возможность использования композиционных пленок на основе поливинилового спирта (ПВС) и Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) в качестве сепарационного материала для никель-цинковых и серебряно-цинковых аккумуляторов. Исследованы сорбционные свойства и пористая структура композиционных пленок ПВС/Na-КМЦ, обработанных гидроксидом калия, а также электрохимические характеристики никель-цинковых элементов аккумулятора (напряжение разомкнутой цепи, среднеразрядное напряжение, сохраняемость заряда). Показана принципиальная возможность использования композиционных пленок ПВС/Na-КМЦ вместо гидратцеллюлозной пленки в качестве сепарационного материала для никель-цинковых и серебряно-цинковых аккумуляторов.

Ключевые слова: композиционные пленки; поливиниловый спирт; Na-карбоксиметилцеллюлоза; сепарационный материал; никель-цинковые, серебряно-цинковые аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0044461820070063

Серебряно-цинковые и никель-цинковые аккумуляторы с начала своего промышленного производства (1948 г.) представляют большой интерес. Их удельные электрические характеристики в несколько раз превышают характеристики всех известных химических источников тока с водным электролитом. Серебряно-цинковые аккумуляторы способны обеспечивать энергию до $140 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ и отдавать большую мощность за короткое время в интервале температур $-40 \div +50^\circ\text{C}$ [1].

Важную роль в конструкции никель-цинкового и серебряно-цинкового аккумуляторов играет сепаратор, разделяющий положительный и отрицательный электроды. В качестве основного сепарационного материала в таких аккумуляторах преимущественно используют пленки из гидратцеллюлозы, обладающие целым рядом уникальных свойств. Основные преимущества гидратцеллюлозных пленок — быстрое набухание в водных растворах щелочей с увеличением

толщины и небольшое электрическое сопротивление набухшей пленки. Толщина гидратцеллюлозной пленки в концентрированных растворах щелочи (KOH) увеличивается в 2–3 раза (в реальных условиях от 20–30 до 50–60 мкм). Набухший сепаратор содержит адсорбированный электролит и приобретает ионную проводимость, что позволяет обеспечить обратимую работу отрицательного электрода в растворе щелочи. Другим достоинством гидратцеллюлозной пленки является то, что набухающая сепарационная пленка препятствует прорастанию дендритов цинка от отрицательного электрода к положительному и обратному проникновению соединений серебра от положительного электрода [2]. Однако гидратцеллюлозные пленки обладают и существенными недостатками:

1. Пленка довольно легко подвергается окислению в процессе работы аккумулятора, что приводит к структурным изменениям и способствует большей проницаемости ионов металлов сквозь сепаратор. Повышенное

прорастание сквозь сепаратор дендритов цинка может привести к короткому замыканию в аккумуляторе.

2. Относительно низкая термическая стойкость гидратцеллюлозной пленки является причиной узкого температурного диапазона работоспособности никель-цинковых и серебряно-цинковых аккумуляторов.

Тем не менее гидратцеллюлозные пленки обеспечивают стабильную эксплуатацию аккумуляторов, чем и объясняется их широкое применение в данных устройствах. В последние годы повышенное внимание уделяется пленкам на основе композиции поливинилового спирта (ПВС) и Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) [3–6]. Однако исследования свойств пленок, получаемых из водных растворов ПВС/Na-КМЦ, для возможного их использования в качестве сепаратора в аккумуляторах с щелочным электролитом в литературе не встречаются.

Цель работы — изучение сорбционных свойств и пористой структуры композиционных пленок ПВС/Na-КМЦ, обработанных гидроксидом калия, а также электрохимических характеристик никель-цинковых элементов аккумулятора.

Экспериментальная часть

В работе изучали композиционные пленки ПВС/Na-КМЦ различного состава, а также пленки исходных поливинилового спирта и Na-КМЦ, их поведение в никель-цинковых электрохимических элементах (табл. 1). В качестве исходных полимеров использовали поливиниловый спирт марки В1-н производства ОАО «Невинномысский Азот» с молекулярной массой $MM = 7 \cdot 10^4$ и Na-КМЦ марки 70/420 «О» (очищенная) со степенью замещения 70% и степенью полимеризации 420 ($MM = 9.9 \cdot 10^4$) производства АО «Владимирский химический завод». Пленки для исследований получали совместным растворением поливинилового спирта и Na-КМЦ при перемешивании в течение 30 мин при 25°C и в течение 60–90 мин при 90–95°C. Полученный раствор охлаждали, фильтровали сквозь слой нетканого полипропилена с размером пор 35 мкм, разбавляли до концентрации 1.2–2.5% и отливали пленки на стеклянную подложку путем полива водного раствора. Высушивание проводили при комнатной температуре до постоянной массы пленки.

Возможность применения композиционных пленок ПВС/Na-КМЦ в качестве сепарационного материала в никель-цинковых аккумуляторах оценивалась путем сравнения электрохимических характеристик никель-цинковых элементов (напряжение разомкнутой цепи, среднее разрядное напряжение, сохраня-

емость заряда) с аналогичными характеристиками элементов серийных никель-цинковых аккумуляторов.

Абсолютное электрическое сопротивление пленок определяли методом импедансной спектроскопии. Пленки предварительно выдерживали в 40%-ном водном растворе КОН в течение 3 ч. Степень набухания композиционной пленки (X , %) определяли измерением толщины сухой и набухшей пленки после выдержки в течение 15 сут в водном растворе КОН с помощью микрометра типа МК по формуле

$$X = (L_2 - L_1)/L_1,$$

где L_1 и L_2 — толщина (мкм) сухого и набухшего образцов соответственно.

Для сравнения анализировали набухание гидратцеллюлозной пленки ГЦ-100 толщиной 25 мкм по ТУ 6-41-743–94.

Морфологию поверхности полученных пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа JEOL 6610LV. Для предотвращения скапливания заряда на поверхности анализируемых образцов последние помещали на специальные проводящие подложки и покрывали тонким слоем платины (не более 10 нм) путем катодного распыления. Для уменьшения деградирующего воздействия на полимерные образцы сканирующего электронного зонда исследования проводили при ускоряющем напряжении не более 5 кВ.

ИК-спектры пленок регистрировали на Фурье-ИК-спектрометре Vertex 70 фирмы Bruker в режиме пропускания в диапазоне 400–7000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} , количество сканов — 64.

Для проведения микроскопических и спектроскопических исследований образцы пленок, выдержанные в растворе КОН, промывали в 100%-ном изопропиловом спирте (в течение 1 ч) и высушивали при температуре 400°C до постоянной массы.

Для получения электрохимических характеристик никель-цинковых элементов собирали пять элементов, каждый из которых имел в своем составе два положительных электрода НЦ-16 и один отрицательный электрод НЦ-16. В элементах № 1–4 отрицательный электрод заворачивали в композиционный материал ПВС/Na-КМЦ, а элемент № 5 имел серийный сепаратор — гидратцеллюлозную пленку ГЦ-100. Сборку электродов и проведение электрохимических испытаний осуществляли в АО «Электроисточник» (г. Саратов) в соответствии с технологией, принятой на предприятии. В качестве электролита использовался раствор КОН концентрацией $400 \pm 10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ с добавкой LiOH в количестве $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

Обсуждение результатов

С ростом содержания Na-КМЦ в образце до 15% степень набухания образца увеличивается на ~30%, электрическое сопротивление пленки уменьшается на ~18% (табл. 1).

В результате испытаний установлено, что пленочные материалы на основе композиции водорастворимых полимеров ПВС/Na-КМЦ с соотношением 90/10 и 85/15 (мас%) устойчивы в концентрированном растворе КОН не менее 15 сут. После выдержки в растворе КОН пленки ПВС/Na-КМЦ приобретают

Таблица 1

Состав и характеристики пленочных сепарационных материалов на основе поливинилового спирта и Na-карбоксиметилцеллюлозы

Состав образца, мас%		Характеристика пленок		
поливиниловый спирт	Na-КМЦ	толщина, мкм	степень набухания, %	электрическое сопротивление, Ом·см ²
100	—	20–45	60–65	0.108
100	—	30–35	65–75	0.093
90	10	15–30	85	0.090
90	10	20–35	90–95	0.093
85	15	25–30	95	0.093
85	15	10–25	95	0.089
Пленка ГЦ-100	—	23–27	110–160	0.100–0.130

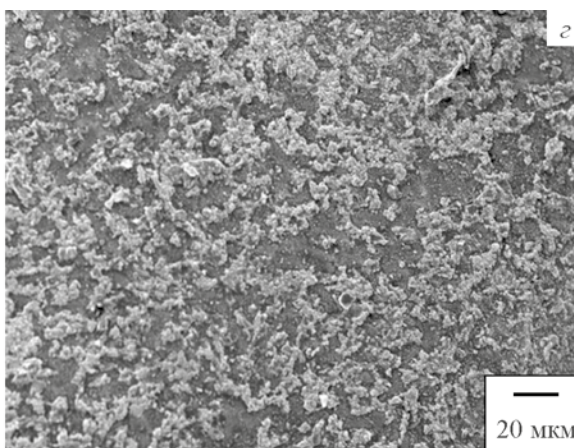
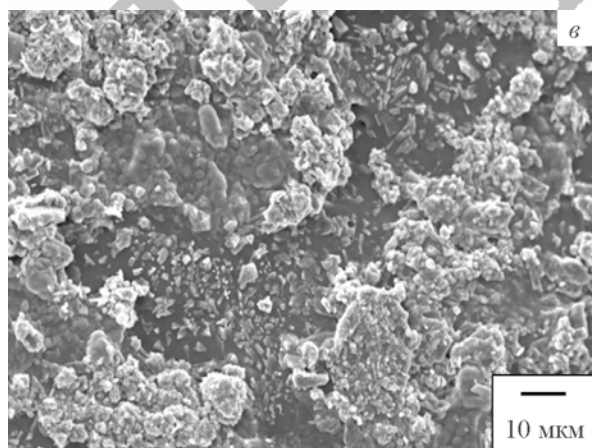
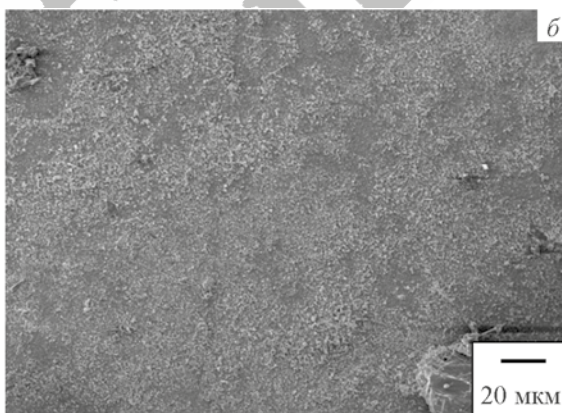
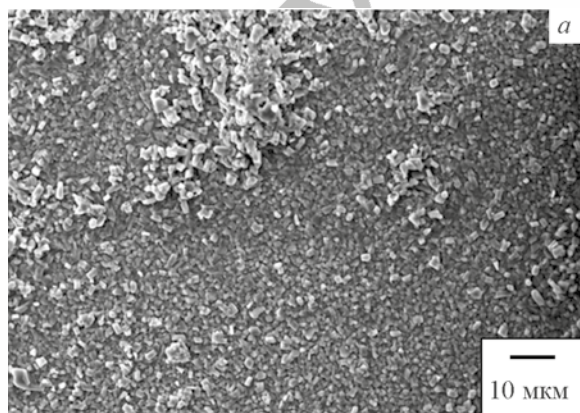


Рис. 1. Микроснимки пленочных образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии с различным увеличением, после выдержки в 40%-ном растворе КОН.

a, б — поливиниловый спирт (100%); *в, з* — ПВС/Na-КМЦ (85/15).

способность к ионной проводимости. Абсолютное электросопротивление пленок ПВС/Na-КМЦ ниже, чем электросопротивление стандартной пленки гидратцеллюлозы.

Изучение морфологии пленок поливинилового спирта и ПВС/Na-КМЦ (85/15), выдержанных в растворе КОН (40%), с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) обнаружило существенные различия в структуре поверхности образцов. На микроснимках пленки поливинилового спирта с разным увеличением (рис. 1, *а, б*) отчетливо видно, что образец имеет относительно однородную поверхность. Композитная пленка ПВС/Na-КМЦ (85/15) (рис. 1, *в, г*) характеризуется иной структурой, много структурных образований большого размера, что, видимо, и обеспечивает высокую степень набухания композитной пленки.

При сравнении ИК-спектров пропускания композитных пленок ПВС/Na-КМЦ (рис. 2) наблюдаются два эффекта — снижение пропускания и изменение угла наклона спектра по отношению к оси ординат. Заметное снижение пропускания в спектре образца (рис. 2, спектр 2) может происходить за счет рассе-

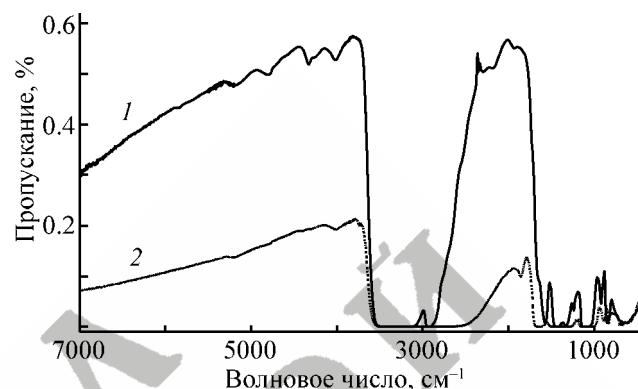


Рис. 2. Фурье-ИК-спектры пропускания композитной пленки ПВС/Na-КМЦ (90/10) до (1) и после выдержки в 40%-ном растворе КОН (2).

яния излучения на дефектах поверхности и в порах, образовавшихся в результате выдержки образца в растворе щелочи. Ранее было установлено [7, 8], что угол наклона ИК-спектра в диапазоне $\sim 7000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ определяется распределением рассеивающих центров в образце по размерам. Таким образом, следствием выдержки пленок в 40%-ном растворе КОН является

Таблица 2

Данные зарядно-разрядной емкости никель-цинковых элементов

№ элемента	Зарядная емкость 1 цикл	Разрядная емкость 1 цикл	Зарядная емкость 2 цикл	Разрядная емкость 2 цикл	Зарядная емкость 3 цикл	Разрядная емкость 3 цикл	Саморазряд после хранения, %
	мас%						
1	840	716	1200	1179	924	847	8.3
2	840	798	840	772	924	817	11.6
3	924	840	840	767	924	790	14.5
4	840	1075	840	781	924	808	12.5
5	838	692	840	682	923	723	21.6

Таблица 3

Изменение напряжения разомкнутой цепи для никель-цинковых элементов в зависимости от времени хранения

Время хранения, сут	Напряжение разомкнутой цепи, В, для никель-цинковых элементов				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
1	1.82	1.83	1.84	1.83	1.81
2	1.81	1.82	1.81	1.81	1.80
3	1.80	1.80	1.80	1.80	1.79
4	1.80	1.80	1.80	1.80	1.79
5	1.79	1.79	1.78	1.79	1.78
6	1.79	1.78	1.77	1.79	1.77
7	1.77	1.77	1.77	1.78	1.76

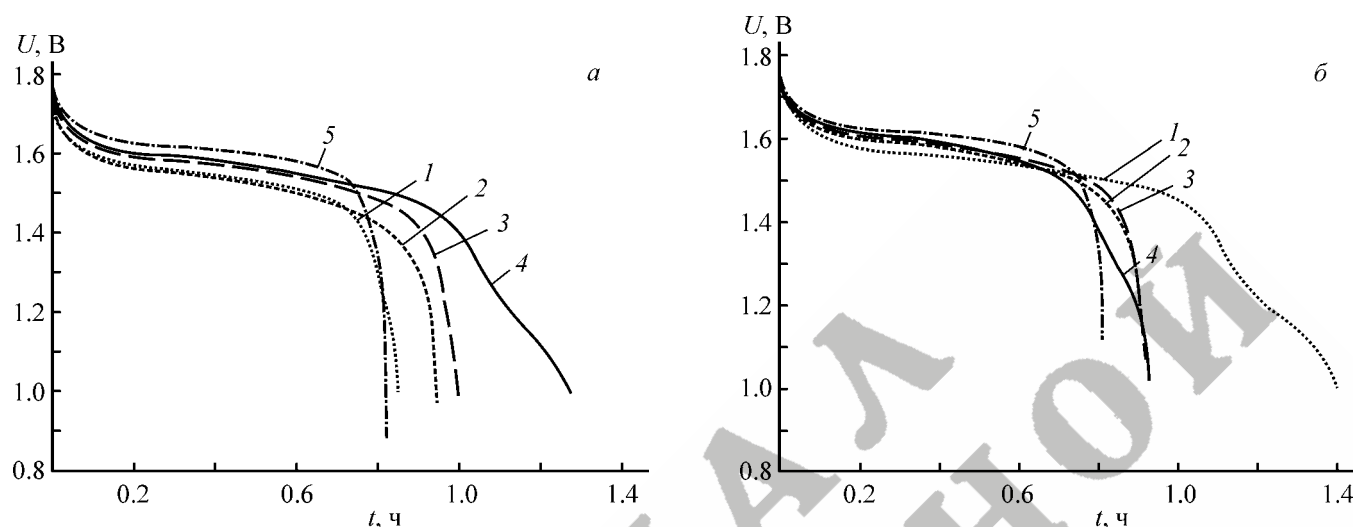


Рис. 3. Разрядные кривые элементов № 1–5 с никель-цинковыми электродами: а — для первого, б — для второго цикла.

изменение не только концентрации рассеивающих центров, но и их размера, что согласуется с данными метода сканирующей электронной микроскопии.

Саморазряд никель-цинковых элементов аккумулятора (табл. 2), содержащих композиционную пленку ПВС/Na-КМЦ в качестве сепаратора, после хранения в течение 7 сут составил 8.3–12.5% (21.6% у гидратцеллюлозной пленки ГЦ-100), а напряжение разомкнутой цепи для всех никель-цинковых элементов в заряженном состоянии — 1.78–1.85 В (табл. 3), что соответствует требованиям технологической документации на никель-цинковые аккумуляторы.

Элемент № 5, изготовленный с использованием в качестве сепаратора гидратцеллюлозной пленки ГЦ-100, показывает стабильные электрохимические характеристики — время разряда и среднее напряжение разряда — на первом и втором циклах заряда-разряда, в то время как элементы с композиционным пленочным сепаратором № 1–4 по данным параметрам имеют незначительный разброс (рис. 3, 4). Сходные характеристики получены и для элементов после хранения в течение 7 сут в заряженном состоянии, при этом элементы с опытными пленочными материалами изменяли емкость на 8–15% больше, чем элемент № 5 с гидратцеллюлозной пленкой.

Выводы

Пленочные материалы из композиции водорастворимых полимеров на основе поливинилового спирта и Na-карбоксиметилцеллюлозы при соотношении ПВС/Na-КМЦ = 90/10–85/15 (мас%) устойчивы в концентрированных растворах КОН в течение не менее 15 сут. Электрохимические испытания опытных образцов пленочного сепаратора в составе элементов никель-цинкового аккумулятора показали принципиальную возможность их использования в никель-цинковых и серебряно-цинковых аккумуляторах.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

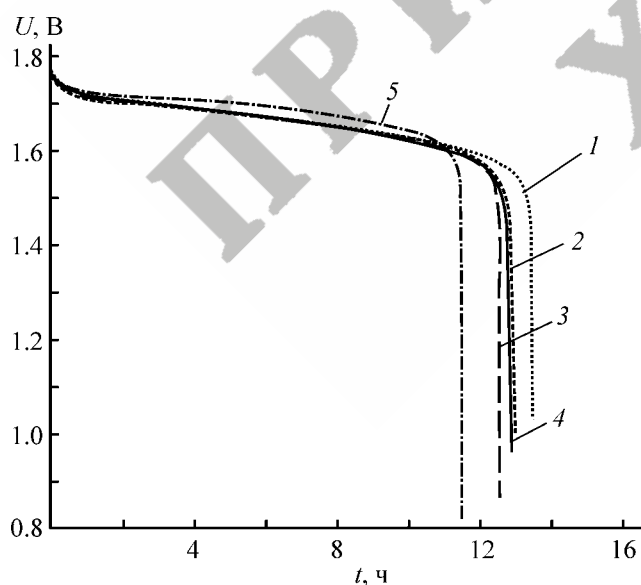


Рис. 4. Разрядные кривые элементов № 1–5 с никель-цинковыми электродами после хранения в течение 7 сут в заряженном состоянии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Аракелов Георгий Гургенович, к.т.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6262-3543>

Хижняк Светлана Дмитриевна, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6617-0841>

Соколов Александр Викторович,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5666-2113>

Смирнова Клавдия Сергеевна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8093-6316>

Ничволодин Алексей Геннадиевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4780-4108>

Пахомов Павел Михайлович, д.х.н., проф.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2303-1913>

Список литературы

- [1] Kainthla R., Coffe B. Long life, high energy Silver/Zink batteries // NASA Aerospace Workshop. Huntsville AL. November 19. 2002. P. 14–24.
- [2] Arora P., Zhan Zh. Battery separators // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4419–4462. <https://doi.org/10.1021/cr020738u>
- [3] Gupta Bh., Agarwal R., Alam S. M. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-polyethylene oxide-carboxymethyl cellulose blend membranes // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 126. P. 1301–1309. <https://doi.org/10.1002/app.37665>
- [4] Agarwal R., Alam S. M., Gupta Bh. Polyvinyl alcohol-polyethylene oxide-carboxymethyl cellulose membranes for drug delivery // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 129. P. 3728–3736. <https://doi.org/10.1002/app.39144>
- [5] El-Salmawi K. M., Abu Zaid M. M., Ibraheim S. M., El-Naggar A. M., Zahran A. H. Sorption of dye wastes by poly(vinyl alcohol)/poly(carboxymethyl cellulose) blend grafted through a radiation method // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. P. 136–142.
- [6] Dai H., Huang Y., Huang H. Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue // Carbohydrate Polym. 2018. V. 185. P. 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.073>
- [7] Sitnikova V. E., Khizhnyak S. D., Moskalyuk O. A., Tsobkallo E. S., Yudin V. E., Pakhomov P. M. Optical spectroscopy characterization of carbon nanofiber orientation in polypropylene film. A new approach // Fibre Chem. 2015. V. 47. N 3. P. 220–226. <https://doi.org/10.1007/s10692-015-9669-y>
- [8] Pakhomov P. M., Khizhnyak S. D., Sitnikova V. E. IR spectroscopy for the analysis of scattering polymeric materials // J. Appl. Spectrosc. 2017. V. 84. N 5. P. 837–842. <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0553-9>

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НОВОЙ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БИЦИКЛИЧЕСКОГО ТРЕТИЧНОГО АМИНА И ЭТИЛЕНОКСИДА

© А. Е. Тарасов¹, А. А. Гришук¹, С. В. Карпов¹, Ю. В. Подвальная¹,
А. В. Черняк¹, С. А. Корчагина², Э. Р. Бадамшина¹

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: atarasov@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 13 января 2020 г.

После доработки 20 января 2020 г.

Принята к публикации 6 марта 2020 г.

Исследована реакция анионной сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом под действием иницирующей системы 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан–этиленоксид. Установлено, что реакция сополимеризации аналогично анионной гомополимеризации акрилонитрила сопровождается протеканием внутри- и межмолекулярной передачи цепи на полимер. Изучено влияние условий сополимеризации на интенсивность реакции передачи цепи, приводящей к образованию высоко- и сверхразветвленных сополимеров. Определены константы сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом $r_1 = 1.25 \pm 0.06$, $r_2 = 0.18 \pm 0.07$. Проведены квантово-химические расчеты термодинамических параметров сополимеризации.

Ключевые слова: анионная сополимеризация; акрилонитрил; метилакрилат; передача цепи на полимер; разветвленность

DOI: 10.31857/S0044461820070075

Реакции полимеризации и сополимеризации акрилонитрила привлекают пристальное внимание исследователей в силу того, что полиакрилонитрил и его сополимеры находят широкое применение, в частности, для производства волокон, используемых в текстильной промышленности. Значительная доля сополимеров идет на изготовление углеволокон — уникального по своим физико-механическим характеристикам материала, мировой объем производства которого составляет сотни тысяч тонн. Следует отметить, что в виде прекурсоров волокон используются не гомополимеры акрилонитрила, а его сополимеры с кислородсодержащими мономерами [1], получаемые методами радикальной полимеризации. Обычная практика заключается в использовании более чем одного сомономера, например, метилакрилата и карбоновых кислот, таких как итаконовая, акриловая или метакриловая. В случае получения углеволокон

использование этих кислот облегчает окисление волокна, снижает экзотермичность процессов предокисления и окисления и увеличивает выход прекурсора по углероду [2]. В частности, метилакрилат либо винилацетат в количестве 1–4% вводят в состав сополимера с целью улучшения процесса вытяжки нити для внутренней пластификации [3].

В силу того, что производство полиакрилонитрила основано исключительно на радикальной (со)полимеризации акрилонитрила, эти процессы довольно хорошо изучены, а для сополимеризации акрилонитрила определены константы сополимеризации r_1 и r_2 для большинства наиболее распространенных непредельных мономеров [2, 4, 5].

Процессам анионной (со)полимеризации акрилонитрила посвящено не так много работ, хотя анионные процессы имеют ряд преимуществ перед радикальными, в первую очередь — возможность

проведения полимеризации с большой скоростью при низких температурах (от криогенных до комнатной) с высоким выходом полимера.

Нами предложены иницирующие системы анионной полимеризации акрилонитрила на основе некоторых бициклических третичных аминов и низших эпоксидов [6–9], характеризующиеся тем, что в их составе не содержатся атомы металлов, а также элементы тяжелее кислорода. В ходе исследований установлено, что в результате анионной полимеризации акрилонитрила под действием указанных инициаторов в мягких условиях происходит образование высоко- и сверхразветвленного полиакрилонитрила за счет протекания реакций передачи цепи на полимер. Высказано предположение, что высоко- и сверхразветвленный полиакрилонитрил и (или) его сополимеры с кислородсодержащими мономерами могут быть потенциально использованы как технологическая добавка к линейному полиакрилонитрилу, синтезируемому методом радикальной полимеризации, для снижения вязкости прядильных растворов в процессе получения полиакрилонитрильных волокон, что подтверждается примерами такого использования разветвленных (звездообразных) полимеров акрилонитрила, полученных радикальной полимеризацией [10, 11].

Цель настоящей работы — исследование закономерностей сополимеризации акрилонитрила с кислородсодержащими непредельными мономерами на примере метилакрилата под действием иницирующей системы анионного типа 1,4-дизабицикло[2.2.2]-октан–этиленоксид.

Экспериментальная часть

Используемые материалы. Акрилонитрил (Acros Organics, 99+%) сушили над свежепрокаленным CaCl_2 , непосредственно перед использованием помещали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке. Метилакрилат (Acros Organics, 99%) сушили над свежепрокаленным CaCl_2 , непосредственно перед использованием помещали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке. Диметилсульфоксид (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$) сушили над прокаленным CaO , перегоняли в вакууме над CaH_2 и хранили в сосуде на вакуумной установке над CaH_2 . Диметилсульфоксид-d6 (Sigma-Aldrich, 99.9%) использовали без дополнительной очистки. 1,4-Дизабицикло[2.2.2]октан (Acros Organics, 97%) перед использованием вакуумировали при повышенной температуре для удаления влаги. Этиленоксид (ЭО) (Fluka, purum, 99.8%) непосредственно перед использованием помещали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке. Аргон (ОАО «Линде

Газ Рус», ТУ 6-21-12–94, 99.998%) использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию акрилонитрила и его сополимеризацию с кислородсодержащими мономерами проводили при комнатной температуре в стеклянном круглодонном сосуде, снабженном штуцером, подсоединенным к вакуумной установке и помещенным в термостатируемую водяную баню. Перемешивание реакционной смеси производили с использованием магнитной мешалки. В реакционный сосуд помещали 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан и дегазировали его для удаления следов влаги. Затем в вакууме в реактор загружали расчетные количества растворителя, акрилонитрил или его смесь с метилакрилатом и этиленоксид. Раствор термостатировали при комнатной температуре при перемешивании. По окончании полимеризации реакционный сосуд отделяли от вакуумной установки, полученный раствор полимера выливали в большой объем дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой. Выпавший осадок полимера промывали на фильтре водой, после чего сушили на воздухе до постоянной массы.

Для исследования влияния температуры на протекание реакций передачи цепи реакционную смесь готовили способом, описанным выше. После термостатирования и перемешивания в течение 5 мин смесь разделили на три части и поместили в ампулы, которые герметизировали и термостатировали при температурах 0, 8 и 22°C.

Определение молекулярно-массовых характеристик полимеров осуществляли с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II, снабженного рефрактометрическим детектором, колонкой Waters Styragel HR 5E 7.8×300 mm. Элюент — диметилформамид, скорость элюирования — $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Калибровку колонки проводили по стандартам полиметилметакрилата с пересчетом на полиакрилонитрил: $k = 20.9$, $\alpha = 0.6420$. Регистрацию и обработку хроматограмм проводили по программе Agilent GPC/SEC Software.

Интенсивность протекания реакции передачи цепи на полимер определяли с помощью методов ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии с использованием спектрометра Avance-500 фирмы Bruker, рабочая частота ^1H — 500 МГц, внешний стандарт для ^1H — тетраметилсилан. Для анализа готовили 10%-ный раствор полимера в диметилсульфоксиде-d6. Среднечисловую степень полимеризации линейных участков цепи между узлами ветвления определяли по отношению удвоенной площади сигнала $-\text{CH}-$ группы полиакрилонитрила к площади сигнала метиленового фрагмента концевой $-\text{CH}_2-\text{CN}$ -группы. Площади сигнала

лов рассчитаны из ^1H ЯМР-спектров анализируемых соединений. Фрагмент концевой $-\text{CH}_2-\text{CN}$ -группы образуется в результате протекания реакций передачи цепи на полимер [9].

Определение состава полученных сополимеров проводили с использованием FTIR спектрометра ALPNA (Bruker, Германия). Условия регистрации спектров: диапазон волновых чисел $4500\text{--}600\text{ см}^{-1}$, количество сканов — 46, разрешение — 4 см^{-1} , $T = 23^\circ\text{C}$. Для анализа готовили 10%-ный раствор полимера в диметилсульфоксиде. Полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения OPUS. Коэффициенты молярной экстинкции нитрильных (для полиакрилонитрила) и карбонильных (для полиметилакрилата) групп определяли по калибровочным зависимостям, построенным на основе ИК-спектров растворов гомополимеров различной концентрации [12].

Исследование термодинамических параметров присоединения молекул акрилонитрила и метилакрилата к оксоний-аммониевому цвиттер-иону на основе 1,4-диазацикло[2.2.2]октана и этиленоксида проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении M06-2X/6-311G** [13] с использованием программного пакета Gaussian 09.

Для учета влияния растворителя использовали модель поляризационного континуума [14]. Природу стационарных точек устанавливали на основании результатов расчета частот нормальных колебаний (матрицы силовых постоянных Гессе).

Обсуждение результатов

С целью выполнения поставленной в работе задачи было изучено влияние общей концентрации иницирующей системы, концентрации этиленоксида, температуры полимеризации, соотношения мономеров и их общей концентрации на состав сополимера акрилонитрила с метилакрилатом и интенсивность протекания реакции передачи цепи на полимер (табл. 1–4). Во всех случаях, кроме исследования влияния соотношения мономеров на характеристики сополимеров, в реакционной смеси поддерживалась концентрация метилакрилата, составляющая величину, близкую к 10% от концентрации акрилонитрила, поскольку для получения полиакрилонитрильных волокон используются мономеры примерно в таком соотношении.

Методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии установлено, что, как и в случае гомополимеризации акрилонит-

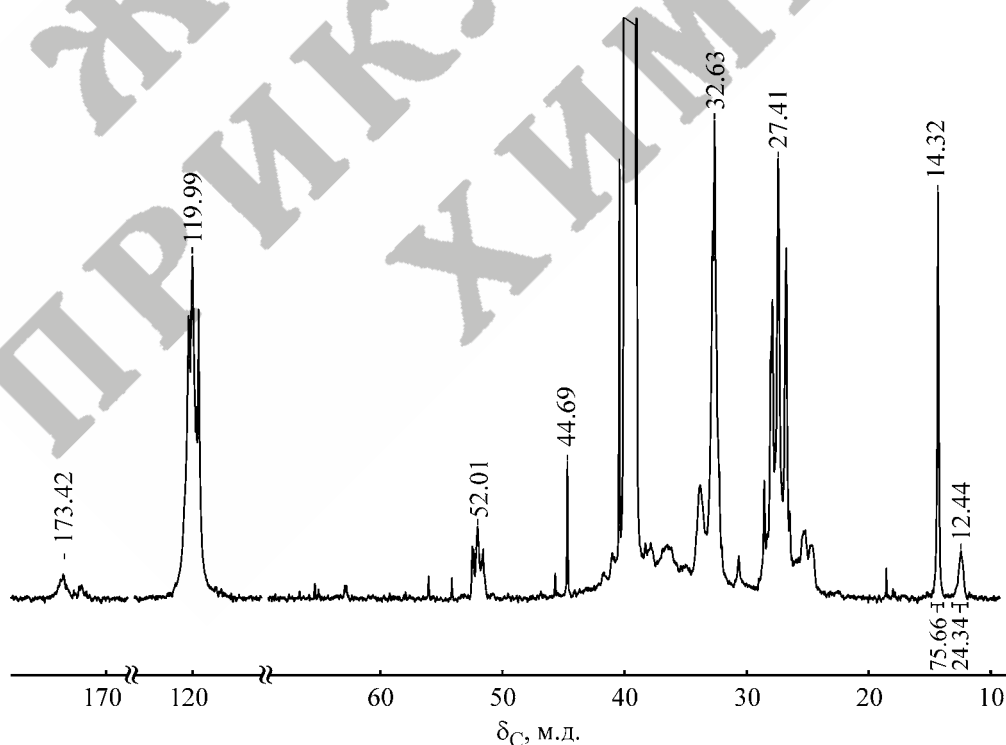


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C сополимера акрилонитрила с метилакрилатом, полученного анионной полимеризацией под действием иницирующей системы 1,4-диазацикло[2.2.2]октан–этиленоксид.

$T = 22^\circ\text{C}$; концентрация акрилонитрила — $11.11\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, метилакрилата — $1.25\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, этиленоксида — $0.07\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, 1,4-диазацикло[2.2.2]октана — $0.13\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; растворитель — диметилсульфоксид- d_6 .

трила [9], сополимеризация акрилонитрила с метилакрилатом сопровождается достаточно интенсивно протекающими внутри- и межмолекулярными реакциями передачи цепи на полимер (рис. 1).

Сигнал метиленового фрагмента, имеющий химический сдвиг 12.44 м. д., относится к группе $-\text{CH}_2-\text{CN}$ в ответвлении, содержащем два мономерных звена. Он характерен для короткоцепных разветвлений, образующихся по реакции внутримолекулярной передачи цепи на полимер. Сигнал, имеющий химический сдвиг 14.32 м. д., относится к группе $-\text{CH}_2-\text{CN}$ в ответвлении от основной цепи полиакрилонитрила, содержащем более двух мономерных звеньев, и соответственно характерен для длинноцепных разветвлений, образующихся по реакции межмолекулярной передачи цепи на полимер [15].

Оценочные значения средней степени разветвления (DB) определены по формуле $\text{DB} = 2D/(2D + L)$, где D — количество разветвленных звеньев, L — линейных, причем для сверхразветвленных полимеров $\text{DB} \sim 0.5$ [16]. В нашем случае для сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом, полученных анионной полимеризацией в присутствии системы 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан-этиленоксид, значения степени разветвления в зависимости от условий реакции лежат в интервале 0.13–0.57. Это подтверждает образование во многих экспериментах сополимеров, имеющих сверх- и высокоразветвленную структуру, аналогично гомополимеру акрилонитрила.

Количественный анализ состава сополимеров проведен с использованием ИК-спектроскопии. Определены аналитические полосы функциональных групп мономерных звеньев, входящих в состав сополимера: для полиакрилонитрила — полосы, относящиеся к нитрильной группе ($\nu_{\text{CN}} = 2244 \text{ см}^{-1}$), для полиметилакрилата — к карбонильной ($\nu_{\text{CO}} = 1730 \text{ см}^{-1}$). Коэффициенты молярной экстинкции соответствующих функциональных групп определяли по калибровочным зависимостям, построенным на основе ИК-спектров растворов гомополимеров различной концентрации. На рис. 2 в качестве примера приведен один из зарегистрированных ИК-спектров раствора сополимера.

На рис. 3 представлен пример кривой молекулярно-массового распределения сополимера акрилонитрила с метилакрилатом с конверсией по акрилонитрилу, близкой к 100%. Асимметричная форма кривой свидетельствует о наличии двух компонентов в сополимере. Высокомолекулярное плечо относится, вероятнее всего, к линейной составляющей сополимера, а пик с более низкой молекулярной массой име-

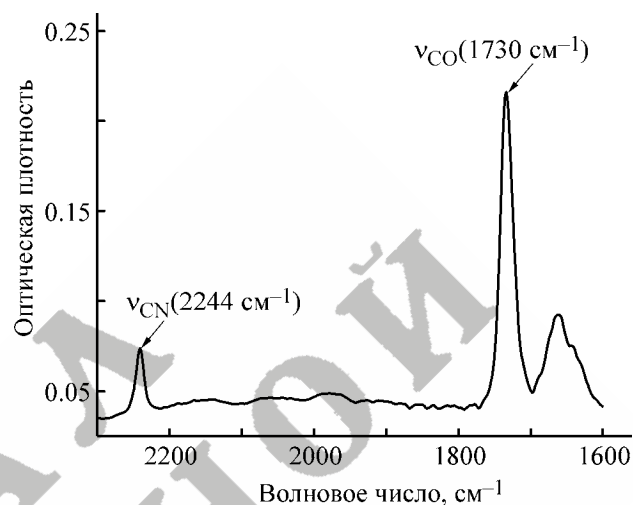


Рис. 2. ИК-спектр 10%-ного раствора в диметилсульфоксиде сополимера акрилонитрила с метилакрилатом, полученного анионной полимеризацией под действием иницирующей системы 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан-этиленоксид.

Концентрация акрилонитрила — $3.46 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, метилакрилата — $3.53 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, этиленоксида — $0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октана — $0.06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $T = 22^\circ\text{C}$.

ет, по всей видимости, отношение к разветвленному компоненту сополимера [11].

С увеличением концентрации иницирующей системы сополимер обогащается метилакрилатом (табл. 1). При этом, как и в случае гомополимери-

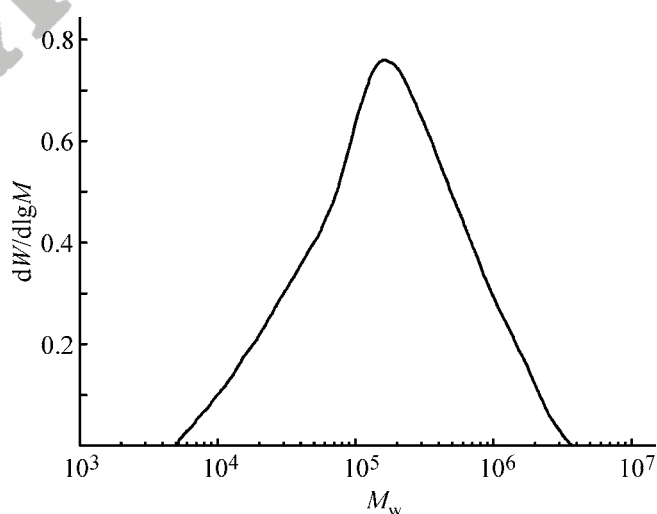


Рис. 3. Кривая молекулярно-массового распределения сополимера акрилонитрила с метилакрилатом, полученного при следующих условиях: соотношение 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан:этиленоксид = 1:2, концентрация акрилонитрила — $11.11 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октана — $0.13 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 22^\circ\text{C}$, конверсия по акрилонитрилу $\sim 100\%$.

Таблица 1

Влияние концентрации иницирующей системы на характеристики сополимеров

Концентрации 1,4-дизабцикло[2.2.2]октана и этиленоксида равны, концентрация акрилонитрила — $4.8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, метилакрилата — $0.53 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, растворитель — диметилсульфоксид, $T = 22^\circ\text{C}$

Концентрация иницирующей системы, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Количество линейных звеньев на одно разветвленное/степень разветвления	Содержание метилакрилата в сополимере, мол%	M_n	M_w/M_n
0.01	7.8/0.2	4.3	74000	8.38
0.02	7.7/0.21	7.6	66000	5.32
0.03	8.3/0.19	6.7	81000	6.11
0.04	3.5/0.36	8.2	43300	5.34
0.05	4.1/0.33	10.0	91000	3.51

зации акрилонитрила [9], наблюдается возрастание интенсивности протекания реакции передачи цепи на полимер, о чем можно судить по росту значений степени разветвления, причем количество линейных звеньев на одно разветвленное в сополимерах близко к таковому для случая гомополимеров акрилонитрила, полученных в тех же условиях. Объяснить это можно тем, что с увеличением концентрации иницирующей системы в реакционной смеси возрастает содержание этиленоксида, который наряду с ролью компонента каталитической системы, участвующего в образовании цвиттер-иона, иницирующего анионную (со)полимеризацию, является, по всей вероятности, катализатором реакций передачи цепи на полимер, как и при гомополимеризации акрилонитрила, что подтверждено квантово-химическими расчетами [9].

Однако в отличие от гомополимеризации акрилонитрила, при которой с увеличением концентрации иницирующей системы наблюдается снижение значений молекулярной массы полиакрилонитрила, в случае сополимеризации среднечисленная молекулярная масса (M_n) полимера слабо изменяется, но при этом заметна тенденция к уменьшению степени

полидисперсности (M_w/M_n) образующихся сополимеров (табл. 1), что не наблюдается в отсутствие метилакрилата.

Для дальнейших исследований была выбрана оптимальная концентрация компонентов иницирующей системы: 1,4-дизабцикло[2.2.2]октан — 0.06 и этиленоксид — $0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, обеспечивающая оптимальную скорость процесса сополимеризации (достижение практически полной конверсии по акрилонитрилу за 24 ч).

Аналогично гомополимеризации акрилонитрила, снижение температуры синтеза сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом приводит к снижению степени разветвления (табл. 2). В этих экспериментах выдерживалось одно и то же время проведения сополимеризации (1 сут), естественно, при этом конверсия различалась: при 0°C она составила 50%, при 8°C — 80, при 22°C — 90, а при 40°C — 100%. Следует отметить, что в отсутствие метилакрилата при 0°C полная конверсия акрилонитрила достигается в течение нескольких недель, таким образом, достижение 50%-ной конверсии акрилонитрила за 1 сут в тех же условиях в присутствии метилакрилата свидетельствует о большей скорости процесса сопо-

Таблица 2

Влияние температуры полимеризации на характеристики сополимеров

Концентрация 1,4-дизабцикло[2.2.2]октана — $0.06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, этиленоксида — $0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, акрилонитрила — $4.8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, метилакрилата — $0.54 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, растворитель — диметилсульфоксид

Температура, $^\circ\text{C}$	Количество линейных звеньев на одно разветвленное/степень разветвления	Содержание метилакрилата в сополимере, мол%	M_n	M_w/M_n
0	14.0/0.13	6.9	—	—
8	8.7/0.19	4.8	107000	4.81
22	5.2/0.28	3.1	119000	3.54
40	1.6/0.56	1.8	11500	3.10

Таблица 3

Влияние содержания растворителя на характеристики полученного сополимера
 $T = 22^\circ\text{C}$, соотношение 1,4-диазабикло[2.2.2]октан:этиленоксид = 1:2

Соотношение концентраций акрилонитрил/1,4-диазабикло[2.2.2]октан, моль·л ⁻¹	Содержание диметилсульфоксида, мас%	Количество линейных звеньев на одно разветвленное/степень разветвления	Содержание метилакрилата в сополимере, мол%	M_n	M_w/M_n
11.11/0.13	18	3.7/0.35	12.6	50800	6.64
7.02/0.08	53	3.3/0.38	14.4	27400	9.85
4.81/0.06	69	3.3/0.38	9.6	32600	5.16
2.95/0.03	82	2.6/0.43	9.2	23600	3.70

лимеризации по сравнению с гомополимеризацией акрилонитрила. Подобное влияние метилакрилата на скорость радикальной сополимеризации акрилонитрила и метилакрилата наблюдали авторы работы [2].

Увеличение количества растворителя в реакционной системе приводит к незначительному возрастанию степени разветвления синтезированных сополимеров (табл. 3), которые, судя по достаточно высоким значениям параметра степени разветвления, можно отнести к высокоразветвленным. При этом наблюдается снижение молекулярной массы и сужение молекулярно-массового распределения. Логично предположить, что при малом содержании растворителя должна преобладать межмолекулярная передача цепи на полимер, тогда как в случае сильно разбавленной реакционной массы превалирует внутримолекулярная передача цепи на полимер в силу изолированности макромолекул.

Но в большей степени на протекание реакций передачи цепи с образованием сверхразветвленных сополимеров оказывает влияние увеличение содержания метилакрилата в исходной реакционной смеси, как

свидетельствуют результаты исследования влияния соотношения мономеров на характеристики сополимеров (табл. 4). Установление природы этого явления требует проведения дополнительных исследований.

Следует отметить, что изменением условий сополимеризации регулировать степень разветвления без изменения молекулярной массы образующегося сополимера не представляется возможным, поскольку образование разветвленных макромолекул происходит за счет передачи цепи на полимер, сопровождающейся снижением молекулярной массы образующегося сополимера (рис. 4).

Основными количественными характеристиками процесса сополимеризации являются константы относительной активности мономеров (константы сополимеризации). Определение констант сополимеризации позволяет сделать выводы о механизме и скоростях протекающих реакций, предсказать состав сополимеров и распределение в них мономерных звеньев.

На начальных стадиях реакции, когда концентрации мономеров M_1 и M_2 можно принять постоянными, состав сополимера будет описываться уравнени-

Таблица 4

Влияние соотношения мономеров на характеристики сополимеров
 Концентрация 1,4-диазабикло[2.2.2]октана — 0.06 моль·л⁻¹, этиленоксида — 0.03 моль·л⁻¹,
 растворитель — диметилсульфоксид, $T = 22^\circ\text{C}$

Соотношение концентраций акрилонитрил:метилакрилат, моль·л ⁻¹	Количество линейных звеньев на одно разветвленное/степень разветвления	Содержание метилакрилата в смеси мономеров/содержание метилакрилата в сополимере, мол%	M_n	M_w/M_n
4.94/0.27	2.7/0.43	5.2/7.9	20900	3.90
4.81/0.54	3.3/0.38	10.2/9.6	32600	5.16
4.54/1.15	1.6/0.56	20.2/26.8	16900	3.66
4.23/1.83	2.2/0.48	30.2/26.1	26800	3.81
3.46/3.53	1.5/0.57	50.5/45.8	—	—

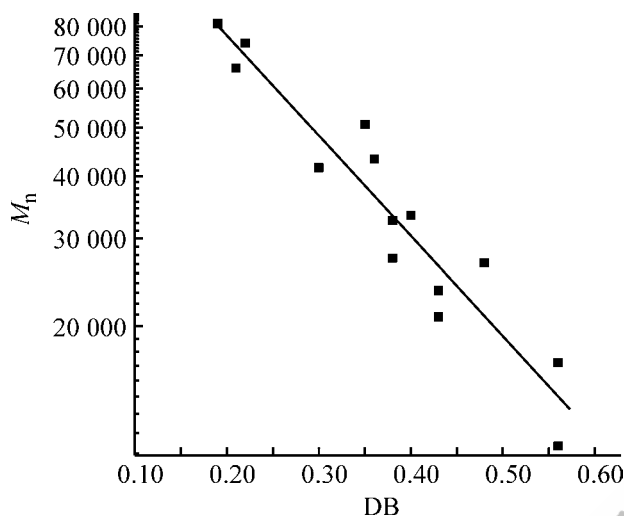


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом от степени их разветвления.

ем сополимеризации, которое называют уравнением состава Майо–Льюиса:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (1)$$

где m_1 и m_2 — концентрации мономерных звеньев в сополимере, $[M_1]$ и $[M_2]$ — концентрации сомономеров в исходной реакционной смеси, r_1 и r_2 — константы сополимеризации.

Зная концентрации мономеров M_1 и M_2 и константы сополимеризации, можно определить состав сополимера по уравнению (1), справедливому при низких степенях конверсии, когда концентрация всех реагентов постоянна.

Состав сополимера в общем случае (кроме азеотропных систем) отличается от состава мономерной смеси, поэтому последний в ходе процесса изменяется: содержание более активного мономера падает, менее активного — растет.

В нашем случае при анионной сополимеризации акрилонитрила и метилакрилата в присутствии системы 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан–этиленоксид, как это следует из кривой состава сополимера (рис. 5), реакционные способности акрилонитрила и метилакрилата примерно равны при мольной доле последнего от 0 до 0.1. В остальных случаях активность акрилонитрила выше, и образующийся сополимер обеднен метилакрилатом. Такие отклонения от уравнения (1) наблюдаются при наличии реакций межцепного обмена в результате передачи цепи на полимер.

При определении констант сополимеризации методом Файнемана–Росса [17] уравнение состава сополимера (1) преобразуется к виду

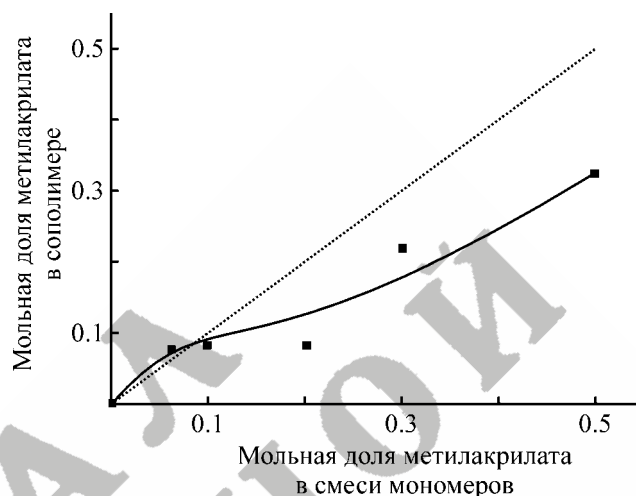


Рис. 5. Кривая состава сополимера.

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2, \quad (2)$$

где $\frac{[M_1]}{[M_2]} = F$ и $\frac{m_1}{m_2} = f$.

На графике зависимости $F(f-1)/f$ от F^2/f тангенс угла наклона прямой равен r_1 , а отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует r_2 с обратным знаком [17].

Константы сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом, определенные методом Файнемана–Росса (рис. 6), составляют 1.25 ± 0.06 для акрилонитрила и 0.18 ± 0.07 для метилакрилата. Полученные значения констант сополимеризации свидетельствуют о том, что метилакрилат является менее реакционно-способным мономером, чем акрилонитрил.

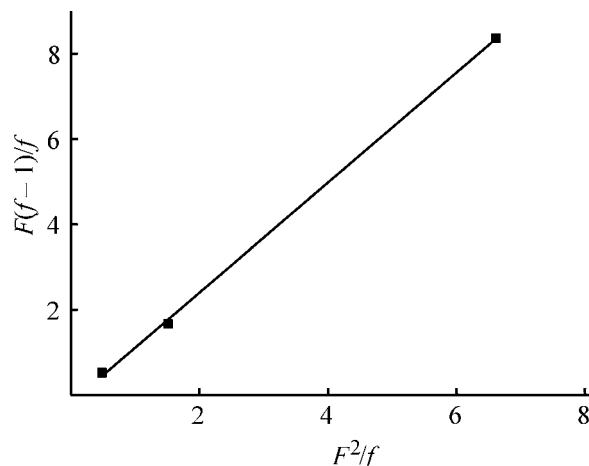


Рис. 6. Определение констант сополимеризации методом Файнемана–Росса.

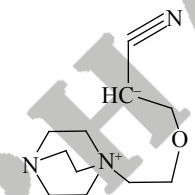
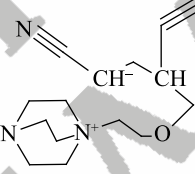
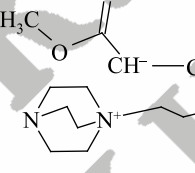
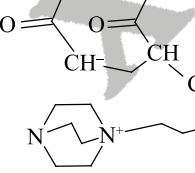
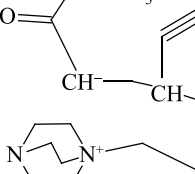
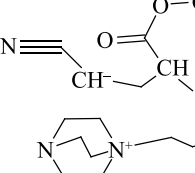
Для установления вероятных причин наблюдаемых закономерностей были проведены квантово-химические расчеты термодинамических параметров (энтальпия, энергия Гиббса, константа равновесия) присоединения акрилонитрила и метилакрилата к

активному центру 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан–этиленоксид, а также сополимеризации и гомополимеризации исследуемых мономеров (табл. 5).

Термодинамические параметры присоединения к оксоний-аммониевому цвиттер-иону на основе

Таблица 5

Результаты квантово-химических расчетов взаимодействия активного центра с молекулами мономеров акрилонитрила и метилакрилата методом M062X/6-311G** в среде диметилсульфоксида

№ реакции	1,4-Дизабицикло[2.2.2]октан–этиленоксид–мономер	Структура	Энтальпия, кДж·моль ⁻¹	Энергия Гиббса, кДж·моль ⁻¹	Константа равновесия при 298 К, л·моль ⁻¹
1	Акрилонитрил		-78.5	-25.3	$2.7 \cdot 10^4$
2	Акрилонитрил–акрилонитрил		-84.7	-30.5	$2.2 \cdot 10^5$
3	Метилакрилат		-82.4	-23.7	$1.4 \cdot 10^4$
4	Метилакрилат–метилакрилат		-62.8	-13.8	$2.6 \cdot 10^2$
5	Акрилонитрил–метилакрилат		-64.3	-22.1	$7.5 \cdot 10^2$
6	Метилакрилат–акрилонитрил		-50.8	-3.4	3.9

1,4-диазабицикло[2.2.2]октана–этиленоксида одной и двух молекул акрилонитрила (табл. 5, реакции № 1, 2) определены нами ранее [8]. Было показано, что расчетные значения энтальпии раскрытия двойной связи в акрилонитриле находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными. В ходе настоящей работы были получены аналогичные параметры для присоединения метилакрилата к активному центру. Значение энтальпии реакции присоединения первой молекулы метилакрилата составляет -82.4 , второй — 62.8 кДж·моль $^{-1}$ (табл. 5, реакции № 3, 4), что также согласуется с литературными данными.* В связи с этим можно считать, что результаты проведенных квантово-химических расчетов достаточно корректны и могут быть использованы для теоретического описания процесса сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом.

На основании результатов, приведенных в табл. 5, можно сделать вывод о том, что на первом этапе сополимеризации присоединение к активному центру молекулы акрилонитрила (табл. 5, реакция № 1, энергия Гиббса -25.3 кДж·моль $^{-1}$) является более предпочтительным, чем присоединение метилакрилата (табл. 5, реакция № 3, энергия Гиббса -23.7 кДж·моль $^{-1}$). Тем не менее отношение констант равновесия реакций образования обсуждаемых соединений составляет всего 1.92. Это позволяет говорить, что вероятность образования активного центра при участии метилакрилата еще достаточно велика. Исходя из отношения констант равновесия реакций образования олигомерных цепей, заканчивающихся фрагментами молекул акрилонитрила или метилакрилата (табл. 5, реакции № 2, 4), которое составляет 54.4, можно заключить, что с наибольшей вероятностью дальнейший рост цепи будет протекать за счет присоединения акрилонитрила. Менее вероятным является присоединение к активному центру на основе акрилонитрила молекулы метилакрилата, поскольку отношение констант равновесия реакций № 2 и 5 (табл. 5) составляет 1.91. Необходимо отметить, что полученные результаты согласуются с экспериментальными данными по активности исследуемых мономеров, количественно выраженной значениями соответствующих констант сополимеризации.

Таким образом, можно заключить, что при анионной сополимеризации акрилонитрила и метилакри-

лата в присутствии системы 1,4-диазабицикло[2.2.2]-октан–этиленоксид полимерная цепь преимущественно будет состоять из звеньев акрилонитрила с относительно небольшим внедрением метилакрилата. Различия в реакционной способности между акрилонитрилом и метилакрилатом могут быть связаны с большей стерической затрудненностью, возникающей как при присоединении молекулы метилакрилата к активному центру, так и при его гомополимеризации.

Выводы

Показана принципиальная возможность получения сверх- и высокоразветвленных сополимеров на основе акрилонитрила и метилакрилата. Структурой получаемых сополимеров можно управлять путем изменения состава мономерной смеси. В частности, в зависимости от содержания метилакрилата в системе степень разветвления получаемых сополимеров может изменяться в пределах от 0.38 до 0.57. Учитывая, что с ростом степени разветвления полимеров вязкость системы при прочих равных условиях должна снижаться, можно заключить, что метилакрилат может не только выступать в качестве кислородсодержащего сомономера, облегчающего окисление волокна при получении углеволокон, но и улучшать реологические характеристики технологической добавки к линейному полиакрилонитрилу в процессе его вытяжки, в качестве которой потенциально могут быть использованы высоко- и сверхразветвленные сополимеры акрилонитрила и метилакрилата, полученные в этой работе.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, исследовательских проектов № 18-03-00612 и 18-29-17058. Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 0089-2019-0008 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики РАН и центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

* Polymer Handbook, 2nd ed. / Eds J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1975. P. II-368.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Third Ed. / Ed. Herman F. Mark. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003. V. 1. P. 124–174.

Информация об авторах

Тарасов Александр Евгеньевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2125-1111>

Гришук Александр Алексеевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5263-3393>

Карпов Сергей Витальевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9569-3633>

Подвальная Юлия Витальевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3280-9459>

Корчагина Софья Александровна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6360-6569>

Черняк Александр Владимирович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0910-4933>

Бадаמיшина Эльмира Рашиатовна, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2382-3387>

Список литературы

- [1] Варшавский В. Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский, 2007. С. 94–98.
- [2] Wang J., Zhang M., Fu Z., Zhou T., Xu X., Liu B. Kinetics on the copolymerization of acrylonitrile with itaconic acid or methyl acrylate in dimethylsulfoxide by NMR spectroscopy // *Fibers Polym.* 2015. V. 16. N 12. P. 2505–2512.
<https://doi.org/10.1007/s12221-015-5573-6>
- [3] Morgan P. Carbon fibers and their composites. Boca Raton; London; New York; Singapore: Taylor & Francis Group, 2005. P. 1131.
- [4] Wiles K. B., Bhanu V. A., Pasquale A. J., Long T. E., McGrath J. E. Monomer reactivity ratios for acrylonitrile-methyl acrylate free-radical copolymerization // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2004. V. 42. N 12. P. 2994–3001.
<https://doi.org/10.1002/pola.20149>
- [5] Devasia R., Reghunadhan Nair C. P., Ninan K. N. Solvent and kinetic penultimate unit effects in the copolymerization of acrylonitrile with itaconic acid // *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. N 10. P. 2003–2010. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00086-1](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00086-1)
- [6] Пат. РФ 2565767 (опубл. 2015). Иницирующая система анионного типа для полимеризации и сополимеризации акрилонитрила и способ получения полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила.
- [7] Эстрин Я. И., Гришук А. А., Тарасов А. Е., Перепелицина Е. О., Бадамишина Э. Р. Анионная полимеризация и сополимеризация акрилонитрила под действием иницирующих систем на основе бициклических третичных аминов и этиленоксида // *Высокомолекуляр. соединения.* 2016. Т. 58Б. № 1. С. 22–30.
<https://doi.org/10.7868/S2308113916010010>
- [8] Estrin Y. I., Grishchuk A. A., Tarasov A. E., Perepilitsyna E. O., Badamshina E. R. Anionic polymerization and copolymerization of acrylonitrile initiated by systems based on bicyclic tertiary amines and ethylene oxide // *Polym. Sci. Ser. B.* 2016. V. 58. N 1. P. 19–26.
<https://doi.org/10.1134/S1560090416010012>.
- [9] Estrin Y. I., Tarasov A. E., Grishchuk A. A., Chernyak A. V., Badamshina E. R. Initiation of anionic polymerization of acrylonitrile with tertiary amines and ethylene or propylene oxide: Some mechanistic aspects // *RSC Adv. Royal Soc. Chem.* 2016. V. 6. N 108. P. 106064–106073.
<https://doi.org/10.1039/C6RA21181J>
- [9] Тарасов А. Е., Гришук А. А., Карпов С. В., Подвальная Ю. В., Черняк А. В., Гарифуллин Н. О., Бадамишина Э. Р. Исследование реакций образования сверхразветвленного полиакрилонитрила под действием новой иницирующей системы на основе бициклического третичного амина и этиленоксида // *Высокомолекуляр. соединения.* 2020. Т. 62Б. № 2. С. 96–104.
<https://doi.org/10.31857/S2308113920010106>
- [10] Tarasov A. E., Grishchuk A. A., Karpov S. V., Podval'naya Yu. V., Chernyak A. V., Garifullin N. O., Badamshina E. R. Study of the formation of hyperbranched polyacrylonitrile under the action of a new initiating system based on bicyclic tertiary amine and ethylene oxide // *Polym. Sci. Ser. B.* 2020. V. 62. N 2. P. 82–93.
<https://doi.org/10.1134/S1560090420010108>.
- [10] Pitto V., Voit B. I., Loontjens Ton J. A., van Benthem Rolf A. T. M. New Star-branched poly(acrylonitrile) architectures: ATRP synthesis and solution properties // *Macromol. Chem. Phys.* 2004. V. 205. N 17. P. 2346–2355. <https://doi.org/10.1002/macp.200400319>
- [11] Huang W., Liu C., Yang H., Xue X., Jiang B., Zhang D., Kong L., Zhang Y., Komarneni S. Facile synthesis of highly branched poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate)s with low viscosity and high thermal stability via radical aqueous solution polymerization // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. N 10. P. 3326–3334.
<https://doi.org/10.1039/c3py01751f>
- [12] Подвальная Ю. В., Лодыгина В. П., Гришук А. А., Бадамишина Э. Р. Определение состава сополимера акрилонитрила с метилакрилатом и конверсии мономера методом ИК-спектроскопии // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XV Междунар. науч.-практ. конф. Нальчик: Изд-во «Принт Центр», 2019. С. 317–320.
- [13] Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new

- functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* 2008. V. 120. N 1–3. P. 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
- [14] *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* Quantum mechanical continuum solvation models // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. N 8. P. 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- [15] *Ono H., Hisatani K., Kamide K.* NMR Spectroscopic study of side reactions in anionic polymerization of acrylonitrile // *Polym. J.* 1993. V. 25. N 3. P. 245–265. <https://doi.org/10.1295/polymj.25.245>
- [16] *Holtel D., Burgath A., Frey H.* Degree of branching in hyperbranched polymers // *Acta Polym.* 1997. V. 48. P. 30–35. <https://doi.org/10.1002/actp.1997.010480105>
- [17] *Cai J. Y., McDonnell J., Brackley C., O'Brien L., Church J. S., Millington C. K., Phair-Sorensen N.* Polyacrylonitrile-based precursors and carbon fibers derived from advanced RAFT technology and conventional methods — the 1st comparative study // *Mater. Today Commun.* 2016. V. 9. P. 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2016.09.001>

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВОДОУДЕРЖИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРОГЕЛЕЙ АГАР-АГАРА С КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

© В. В. Гончарук, Л. В. Дубровина*

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины,
03142, Украина, г. Киев, бул. Академика Вернадского, д. 42

* E-mail: dubrovina@ua.fm

Поступила в Редакцию 8 декабря 2019 г.

После доработки 27 апреля 2020 г.

Принята к публикации 25 мая 2020 г.

Изучены реологические свойства композиционных гидрогелей агар-агара с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ), предназначенные для консервирования воды. Показано, что вязкость и предел текучести гидрогелей могут как увеличиться, так и уменьшиться в зависимости от соотношения полимерных компонентов в гидрогеле. Нагревание исходной смеси для получения гидрогелей в магнитном поле влияет на реологические свойства как агар-агаровых, так и композиционных гидрогелей. Стабильность гидрогелей при хранении и синерезис зависят от соотношения NaКМЦ и агар-агара. Общая потеря воды образцами гидрогелей в течение года не превышает 2 мас%. Введение NaКМЦ препятствует синерезису при замораживании–оттаивании гидрогелей.

Ключевые слова: гидрогели; агар-агар; натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы; реологические свойства; водоудержание

DOI: 10.31857/S0044461820070087

В настоящее время активно развиваются исследования по созданию композиционных полимерных гидрогелей на основе гидроколлоидов. В этих гелях гелеобразование происходит благодаря межмолекулярным взаимодействиям (водородная связь, донорно-акцепторные, ионные, гидрофобные и другие взаимодействия функциональных групп). Гидрофильные гели из гидроколлоидов находят широкое применение в различных областях, например, в фармацевтической промышленности для мягких лекарственных форм. В пищевой промышленности полисахариды гидроколлоидов благодаря способности связывать воду выполняют функцию влагоудерживающих агентов, препятствуют развитию нежелательных микроорганизмов, что увеличивает срок годности пищевых продуктов, и т. д. [1, 2].

Важной проблемой, которую можно решить, используя гидроколлоиды, является получение питьевой «твердой» воды [3, 4]. Весьма перспективным для получения «твердой воды» является использование гелей на основе агар-агара. Агар-агар представляет собой сложную смесь полисахаридов, которые имеют

одинаковую структуру основной цепи, но различаются количеством функциональных групп. Агаробиоза является основной структурной единицей всех агаровых полисахаридов. Агар-агар по составу можно разделить на две составляющие — 50–80 мас% агарозы (нейтральный линейный полисахарид) и агаропектин. Агаропектин разветвлен, имеет меньшую молекулярную массу, содержит от 3 до 10% сульфатных групп. Желирующие свойства проявляет только агароза, агаропектин не способен к образованию геля [2, 4, 5]. Агар-агар обладает уникальными свойствами, связанными с гелеобразованием, — высокой гелеобразующей способностью при низких концентрациях, широким диапазоном pH (от 5 до 8, а в некоторых случаях и выше). Он отлично выдерживает термическую обработку даже выше 100°C, что обеспечивает хорошую стерилизацию, дает гели без вкуса и аромата, обладает термообратимостью, прозрачен. Агар-агар не растворяется в холодной воде, растворим при температурах выше 90°C. Гель из агар-агара застывает при температуре 38°C и снова становится жидким при 85°C. Гели на основе агар-

агара являются достаточно прочными, но жесткими и ломкими. Другим недостатком является их низкая стабильность — синерезис наблюдается не только после замораживания–оттаивания, но и при комнатной температуре (особенно при небольшой концентрации гелеобразователя) [2, 6]. Для улучшения эксплуатационных свойств гидрогелей используют модифицирование — разрабатывают композиционные гидрогели [5, 7]. Добавление, например, сахарозы к растворам агар-агара приводит к увеличению прозрачности получаемых гелей и уменьшению синерезиса, что объясняется уменьшением размера ячеек в гелях [8].

В качестве загустителя широко применяют натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ), гидрогели которой устойчивы к микробиологическому загрязнению, термическим перепадам, не расслаиваются после замораживания–оттаивания, вязкость их не изменяется в течение длительного времени. Использование NaКМЦ стабилизирует структуру замороженных продуктов — сохраняется их текстура, ингибируется образование кристаллов льда и повышается устойчивость к отделению капель [2, 9]. В работе [10] было показано, что при соотношении агар-агара и NaКМЦ от 1:1 до 9:1 в присутствии технологических добавок (мясокостный бульон, сахар) получают стабильные гидрогели для использования в микробиологической промышленности в качестве питательных сред и в пищевой — для производства мармелада. В работе [11] нами были получены стабильные гидрогели на основе NaКМЦ с бентонитом с высокой водоудерживающей способностью в течение длительного времени.

Большое число работ посвящено исследованию композиционных гидрогелей как на основе агар-агара, так и NaКМЦ и процессов гелеобразования в них, однако эти гидрогели непригодны для консервирования питьевой воды, так как содержат непищевые полимерные компоненты, также непригодны и гели с большим содержанием сахара [12–16]. Реологические свойства твердых композиционных гидрогелей из агар-агара и NaКМЦ практически не изучались. Изменение межмолекулярных взаимодействий в системе отражается на ее вязкости, поэтому изучение реологических свойств дает важную информацию о структуре гидрогелей [2, 8, 11–17].

Цель работы — изучение реологических свойств предназначенных для консервирования воды композиционных гидрогелей из агар-агара и NaКМЦ, их водоудерживающей способности во времени и синерезиса при замораживании–оттаивании.

Экспериментальная часть

В работе использовали NaКМЦ (Нидерланды, Acusell AF 3265, пищевая, степень замещения 0.7–0.85) и агар-агар (марка 1200, Китай). Композиционные гидрогели получали добавлением сухого агар-агара в концентрации 0.7 или 1.0 мас% к водному раствору NaКМЦ концентрацией 0.2 или 0.5 мас% в дистиллированной воде. Смеси для получения гидрогеля нагревали до кипения на электроплитке или на магнитной мешалке ММ-5 (нагревание в присутствии магнитного поля, создаваемого встроенным в магнитную мешалку ферритовым постоянным магнитом с магнитным потоком не менее 0.02 МВб). Полученные растворы охлаждали до комнатной температуры в бюксах, стерильных флаконах с пробкой-колпачком (заполняли гидрогелем до пробки) или в цилиндре прибора Rheotest RV2.

Реологические свойства гидрогелей изучали с помощью ротационного вискозиметра Rheotest RV2 с измерительной системой S/S₁ и S/S₃ коаксиальных гладких цилиндров с отношением радиусов цилиндров, равным 1.02 и 1.24, в диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma} = 1.5\text{--}1312$ и $\dot{\gamma} = 0.333\text{--}145.8\text{ с}^{-1}$ соответственно.

Концентрацию воды в гидрогелях (водоудержание, c_w , мас%) при хранении образцов при комнатной температуре и степень синерезиса (c_s , мас%) определяли гравиметрически. При определении синерезиса выделившуюся из образцов геля жидкость удаляли фильтровальной бумагой. Степень синерезиса при замораживании–оттаивании определяли у образцов, замороженных при -18°C и размороженных при комнатной температуре.

Информацию о межмолекулярном взаимодействии в растворах NaКМЦ, гелях агар-агара и композиционных гелях из агар-агара с NaКМЦ можно получить, исследуя их реологические свойства.

Композиционные гидрогели, полученные в отсутствие магнитного поля, представляют собой неньютоновские жидкости. При малых напряжениях сдвига система испытывает упругую деформацию, после достижения предела текучести (табл. 1) исходная структура гидрогеля разрушается. Уменьшение вязкости с увеличением напряжения сдвига свидетельствует о разрушении исходной структуры гелей и ориентации макромолекул и их ассоциатов по направлению течения в процессе деформации. Наименьшие значения на кривых зависимости вязкости от напряжения сдвига соответствуют полностью разрушенной структуре геля (рис. 1) [18].

Раствор NaКМЦ концентрацией 0.2 мас% не является гелем, и его реологические свойства невоз-

Таблица 1

Значения предела текучести гидрогелей, полученных из нагретых при обычных условиях и в постоянном магнитном поле растворов

Концентрация агар-агара и NaКМЦ в гидрогеле, мас%	Предел текучести гидрогелей τ , Па	
	полученных из нагретых без магнитного поля растворов	полученных из нагретых в постоянном магнитном поле растворов
0.7 агар-агара	7.9	4.8
0.7 агар-агара + 0.2 NaКМЦ	6.3	5.5
0.7 агар-агара + 0.5 NaКМЦ	8.7	9.6
1.0 агар-агара	14.3	11.9
1.0 агар-агара + 0.2 NaКМЦ	7.1	39.6
1.0 агар-агара + 0.5 NaКМЦ	22.2	15.8

можно изучать с помощью прибора Rheotest RV2. Раствор NaКМЦ концентрацией 0.5 мас% является неньютоновской жидкостью с микронеоднородностями в структуре раствора. Под влиянием деформации сначала разрываются связи между микронеоднородностями в растворе NaКМЦ, а затем происходит разрушение микронеоднородностей (рис. 1, 2, кривые 4).

У гидрогеля с концентрацией агар-агара 1.0 мас% величина предела текучести и вязкость выше, чем у гидрогеля с концентрацией агар-агара 0.7 мас%.

С ростом напряжения сдвига вязкость падает очень быстро. При возрастании напряжения сдвига выше 10 и 20 Па для геля с концентрацией агар-агара 0.7 и 1.0 мас% соответственно кривые течения имеют вид, характерный для структурированных систем, деформация которых происходит с разрывом сплошности, — наблюдается резкое уменьшение вязкости и напряжения сдвига. Все последующие измерения при возрастающей скорости сдвига дают не соответствующие действительности результаты измерений

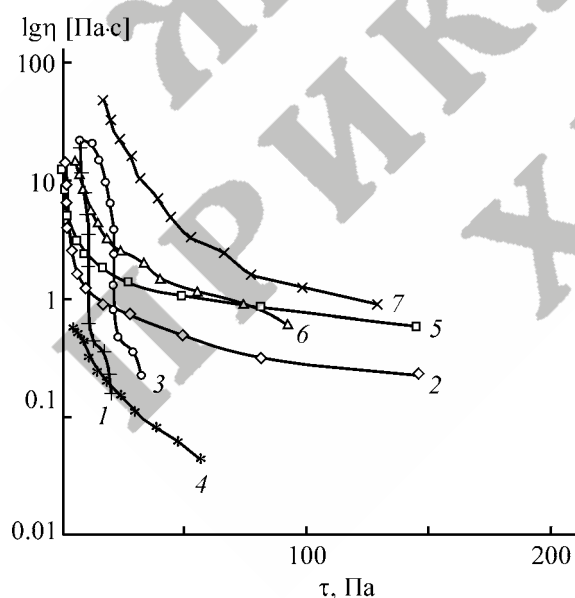


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для гелей агар-агара (1, 3), композиционных гелей агар-агара с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (2, 5–7) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (4).

Состав образцов: 1, 2, 6 — 0.7 и 3, 5, 7 — 1.0 мас% агар-агара; 2, 5 — 0.2 и 4, 6, 7 — 0.5 мас% натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

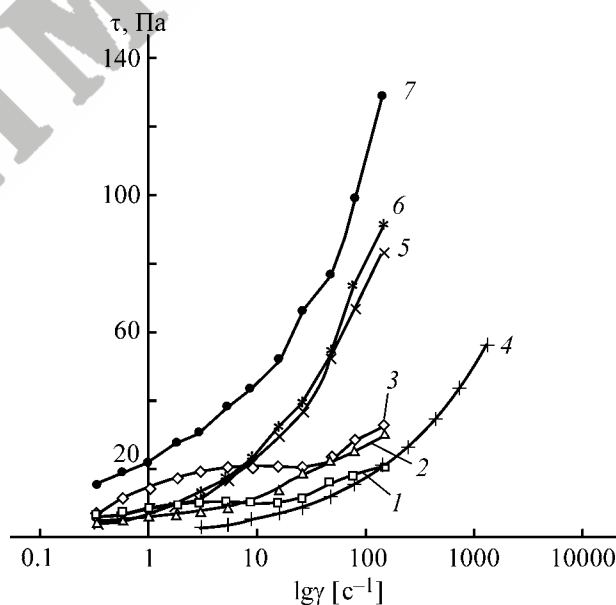


Рис. 2. Кривые течения для гелей агар-агара (1, 3), композиционных гелей агар-агара с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (2, 5–7) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (4).

Состав образцов: 1, 2, 6 — 0.7 и 3, 5, 7 — 1.0 мас% агар-агара; 2, 5 — 0.2 и 4, 6, 7 — 0.5 мас% натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

(табл. 1; рис. 1, кривые 1 и 3) [18]. Наличие разрыва сплошности свидетельствует о жесткости гидрогеля. Сила взаимодействия макромолекул гидрогеля выше в более концентрированном гидрогеле агар-агара (рис. 2, кривые 1, 3).

При взаимодействии макромолекул агар-агара и NaКМЦ просходит изменение конформации макромолекул и структурной сетки зацеплений по сравнению с гелями индивидуальных компонентов. При введении NaКМЦ гидрогели становятся более пластичными. На кривых зависимости вязкости от напряжения сдвига композиционных гидрогелей исчезает разрыв сплошности. При введении NaКМЦ концентрацией 0.2 мас% предел текучести по сравнению с чистым агар-агаром падает, уменьшение вязкости с ростом напряжения сдвига происходит равномерно (табл. 1, рис. 1).

При концентрации NaКМЦ 0.5 мас% величина предела текучести по сравнению с гелями агар-агара возрастает (табл. 1). Структура гидрогеля становится более сложной — на кривых зависимости вязкости от напряжения сдвига можно выделить по меньшей мере три области изменения хода кривых, что свидетельствует о существенной перестройке структуры при возрастающей нагрузке. Вследствие деформации в системе происходит последовательное изменение конформации макромолекул: сначала разрушается система связей как между микронеоднородностями (ассоциатами) в структуре гидрогеля, так и между отдельными макромолекулами. Затем происходит разрушение существующих в геле агрегатов, и, наконец, при высоком напряжении сдвига может произойти полный распад структуры вплоть до отдельных макромолекул (рис. 1 и 2, кривые 6, 7). Кривые течения (рис. 2) показывают силу взаимодействия компонентов гидрогелей. В области небольших скоростей сдвига кривые течения гидрогелей агар-агара имеют максимум. Это свидетельствует о неравновесном состоянии системы и преобладании в структуре гидрогеля неразрушаемых в некотором интервале скоростей сдвига агрегатов большого размера, которые при дальнейшем повышении скорости сдвига разрушаются [18]. Введение NaКМЦ приводит к уменьшению размера микронеоднородностей в структуре геля и к увеличению силы взаимодействия компонентов. Чем выше концентрация полимерных компонентов в гидрогеле, тем сильнее они взаимодействуют между собой через систему межмолекулярных связей, уменьшая вклад взаимодействия макромолекул с молекулами воды.

Важную роль в формировании структуры композиционных гелей играет вода. Она в такой системе

физически связана, и ее молекулы теряют подвижность. При небольших концентрациях компонентов структура геля фиксируется водородными связями между спиральными макромолекулами и молекулами воды. Повышение концентрации макромолекул приводит к образованию микронеоднородностей из полимерных агрегатов, в которых наблюдается взаимодействие самих макромолекул. Присутствие воды в объеме этих агрегатов приводит к уменьшению доли несвязанных молекул воды.

Изучение зависимости водоудержания и синерезиса при комнатной температуре у образцов, помещенных в бюксы или пакетики с застежкой zip-lock, т. е. при условиях присутствия над образцами слоя воздуха, показало, что вначале из образцов выделяется жидкая фаза, а затем происходит уменьшение концентрации воды вплоть до полного высыхания образцов. Синерезис у всех гидрогелей наблюдался в течение 3 сут, степень синерезиса не превышала 2–4 мас%, затем происходило усыхание образцов. Явление синерезиса при заполнении гидрогелями флаконов под крышку не наблюдалось.

Хотя водопотери у гидрогелей зависят от их состава, даже максимальное снижение концентрации воды в образцах через год составило всего около 2 мас% (рис. 3). Влияние NaКМЦ на водоудержание гидрогелей не является однозначным. При хранении образцов 160–200 сут при введении NaКМЦ в гидрогели агар-агара водоудержание увеличивается, а затем уменьшается и становится ниже, чем в чистых

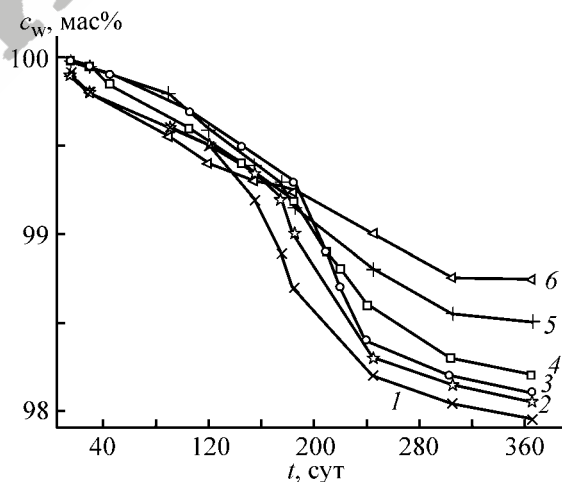


Рис. 3. Изменение концентрации воды при хранении образцов гидрогелей агар-агара (4, 6) и композиционных гидрогелей агар-агара с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (1–3, 5) во флаконах.

Состав образцов: 2–4 — 0.7 и 1, 5, 6 — 1.0 мас% агар-агара; 3, 5 — 0.2 и 1, 2 — 0.5 мас% натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

гелях агар-агара (рис. 3). Можно предположить, что в течение полугода структура гидрогелей изменялась за счет самоорганизации макромолекул. Вследствие этого увеличилось количество связей непосредственно между макромолекулами компонентов, а не через мостики из молекул воды, и появились слабосвязанные молекулы воды. Наибольшее количество слабосвязанной воды появилось при концентрации NaКМЦ 0.5 мас%.

Изучение стабильности гидрогелей при замораживании–оттаивании показало, что введение NaКМЦ существенно уменьшает синерезис после оттаивания. После одного цикла замораживания–оттаивания степень синерезиса у всех гидрогелей, приготовленных во флаконах, составляет 0.01–0.04 мас%. Степень синерезиса у гидрогелей из одного агар-агара при увеличении числа циклов замораживания–оттаивания возрастает до десятков процентов. Введение NaКМЦ снижает степень синерезиса до десятых долей процента. Наиболее устойчивы к замораживанию–оттаиванию гидрогели с концентрацией NaКМЦ 0.5 мас% (степень синерезиса составляет 0.1–0.2 мас%) (табл. 2).

При замораживании гидрогелей в пакетиках с застежкой zip-lock степень синерезиса составляет 51–83 мас% и уменьшается только при концентрации NaКМЦ 0.5 мас%. При уменьшении концентрации NaКМЦ до 0.2 мас% происходит увеличение выделившейся из образцов при оттаивании жидкой фазы (табл. 2). При замораживании за счет разрыва межмолекулярных водородных связей в растворах NaКМЦ существенно уменьшается доля гелевых фракций [9]. По-видимому, этот факт и приводит к увеличению синерезиса в разбавленном растворе NaКМЦ концентрацией 0.2 мас% и соответственно в компози-

ционном гидрогеле агар-агара с такой же концентрацией NaКМЦ. Повышение концентрации NaКМЦ до 0.5 мас% нивелирует этот эффект. Таким образом, для консервирования воды в твердом состоянии подходят композиционные гидрогели, содержащие 0.5 мас% NaКМЦ, при условии их хранения около полугода в таре без воздушного зазора.

На структуру растворов полимеров помимо химического строения полимеров, концентрации раствора и температуры может оказывать влияние внешнее магнитное поле [19]. Если при повышении температуры вязкость растворов NaКМЦ снижается, то в магнитном поле — увеличивается [9, 17, 20]. В нашей работе при приготовлении второго варианта гидрогелей была использована магнитная мешалка. Исходные компоненты смеси для гидрогелей при этом подвергались не только нагреванию, но и воздействию постоянного магнитного поля.

Вязкость геля с 1.0 мас% агар-агара, приготовленного в постоянном магнитном поле, выше во всем интервале напряжений сдвига. Разрыв сплошности наблюдается только для этого геля, т. е. гель с концентрацией агар-агара 0.7 мас% более пластичный (рис. 2 и 4, кривые 1 и 3). Взаимодействие макромолекул в этом геле также слабее во всем интервале скоростей сдвига, кривая течения расположена намного ниже (рис. 2 и 5, кривые 1 и 3). Зависимость вязкости от напряжения сдвига для раствора NaКМЦ концентрацией 0.5 мас% показывает, что у этого геля наименьшая вязкость, хотя он достаточно неоднороден по своей структуре (рис. 4, 5, кривые 4).

Введение NaКМЦ в гидрогели из агар-агара приводит к увеличению предела текучести всех композиционных гидрогелей (табл. 1). При концентрации агар-агара 0.7 мас% вязкость композиционных гидро-

Таблица 2

Синерезис при замораживании–оттаивании образцов гидрогелей, полученных из нагретых при обычных условиях растворов

Концентрация агар-агара и NaКМЦ в образцах, мас%	Степень синерезиса c_s , мас%, образцов									
	во флаконах с крышкой-колпачком					в пакетиках с застежкой zip-lock				
	число циклов замораживания–оттаивания									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
0.7 агар-агара	0.03	45	65	72	76	57	67	73	76	79
0.7 агар-агара + 0.2 NaКМЦ	0.01	4.8	5.4	5.7	6.0	56	69	75	79	83
0.7 агар-агара + 0.5 NaКМЦ	0.01	0.01	0.1	0.1	0.2	15	25	34	38	44
1.0 агар-агара	0.02	30	46	54	61	51	53	58	65	67
1.0 агар-агара + 0.2 NaКМЦ	0.03	0.5	0.6	0.6	0.7	43	59	62	73	81
1.0 агар-агара + 0.5 NaКМЦ	0.04	0.06	0.1	0.1	0.1	19	22	27	36	42

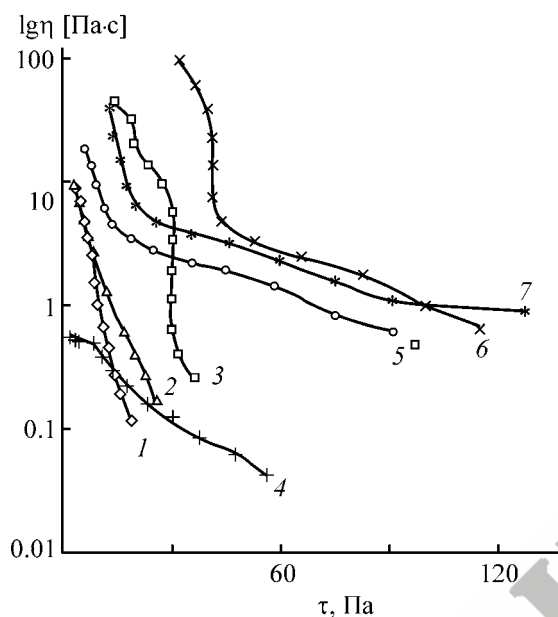


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для гелей агар-агара (1, 3), композиционных гелей агар-агара с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (2, 5–7) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (4), полученных из нагретых в постоянном магнитном поле растворов.

Состав образцов: 1, 2, 5 — 0.7 и 3, 6, 7 — 1.0 мас% агар-агара; 2, 6 — 0.2 и 4, 5, 7 — 0.5 мас% натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

гелей намного выше во всем интервале напряжений сдвига (рис. 4, кривые 2, 5). При концентрации агар-агара 1.0 мас% вязкость во всем изучаемом интервале напряжений сдвига выше для композиционного геля с концентрацией NaКМЦ 0.2 мас%. Для гидрогеля такого состава, так же как и для геля с 1.0 мас% агар-агара, на кривой течения присутствует максимум, свидетельствующий о существовании больших неразрушаемых при небольших скоростях сдвига агрегатов (рис. 5, кривые 3, 6). При концентрации NaКМЦ 0.5 мас% вязкость композиционного гидрогеля до напряжения сдвига 30 Па ниже, чем у геля с соответствующей концентрацией агар-агара (рис. 4, кривые 6, 7). На всех кривых вязкости можно выделить три области, что свидетельствует о неоднородности структуры гидрогелей. По-видимому, повышение концентрации гелеобразующих компонентов приводит к увеличению взаимодействия макромолекул гелеобразователей, т. е. уменьшается роль молекул воды при образовании сетки зацеплений в геле (рис. 5).

Полученные результаты изучения реологических свойств гидрогелей, приготовленных с использованием магнитного поля, показывают, что вязкость и взаимодействие макромолекул компонентов гидро-

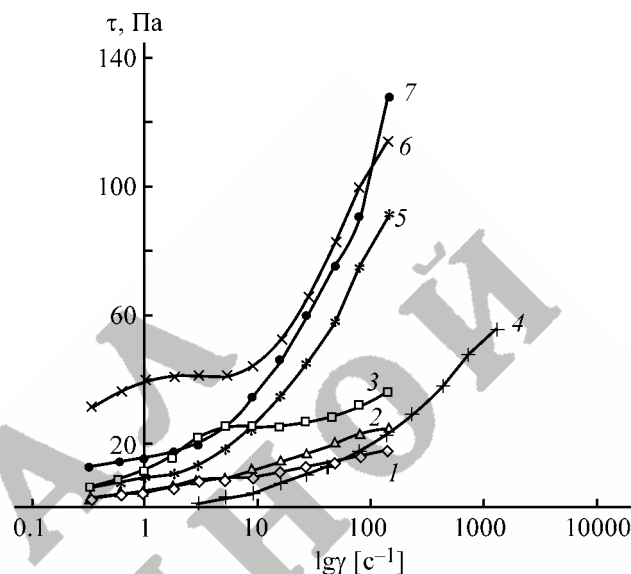


Рис. 5. Кривые течения для гелей агар-агара (1, 3), композиционных гелей агар-агара с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (2, 5–7) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (4), полученных из нагретых в постоянном магнитном поле растворов.

Состав образцов: 1, 2, 5 — 0.7 и 3, 6, 7 — 1.0 мас% агар-агара; 2, 6 — 0.2 и 4, 5, 7 — 0.5 мас% натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

геля выше аналогичных характеристик для гелей, приготовленных без него. Степень воздействия магнитного поля на реологические свойства гидрогелей была максимальной для гелей, содержащих 1 мас% агар-агара.

Микроструктура композиционных гидрогелей агар-агара с NaКМЦ представляет собой совокупность микронеоднородностей, образованных из макромолекул его компонентов. Растворы NaКМЦ являются трехмерными структурами, состоящими из гелевых микронеоднородностей, которые связаны электростатическими, ван-дер-ваальсовыми и водородными связями. При образовании агрегатов из макромолекул NaКМЦ происходит экранирование зарядов макромолекул. Структура гелей агар-агара представляет собой пористую сеть, состоящую из пучков агарозных спиралей, в формировании которой участвуют только нейтральные макромолекулы агарозы. Поры этой сети имеют размер от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров и заполнены молекулами воды. Молекулы агаропектинов (фракция кислых полисахаридов агар-агара) встроены в сеть пор и действуют как пассивные молекулы, уменьшающие их размер [2, 5, 9, 15, 16].

При получении композиционных гидрогелей агар-агар вводился в раствор NaКМЦ. Следовательно,

агар-агаровые микронеоднородности будут встраиваться в структуру геля из NaКМЦ. Макромолекулы NaКМЦ имеют отрицательный заряд и могут встраиваться в поры агар-агаровой сетки. В зависимости от соотношения концентраций полимерных компонентов в гидрогеле будет изменяться толщина прослойки из макромолекул NaКМЦ и их агрегатов между микроструктурами агар-агара, содержащими в своих порах макромолекулы агаропектинов и NaКМЦ. Поэтому на кривых течения при разрушении такой структуры гидрогеля при деформации можно выделить три области.

В постоянном магнитном поле происходит ориентация макромолекул параллельно линиям поля, что приводит к дополнительному упорядочению структуры геля и повышению его вязкости. Следует отметить, что здесь также имеет место эффект от соотношения концентраций компонентов, который может привести как к разупорядочению, так и к совершенствованию структуры геля. В воде в присутствии магнитного поля также происходит изменение структуры (молекулы воды, представляющие собой заряженные диполи, выстраиваются вдоль силовых линий магнитного поля) — образуются межмолекулярные ассоциаты, что способствует снижению сил отталкивания и увеличению размеров кинетических единиц растворенных веществ и изменению гидродинамических характеристик течения [17, 19, 20].

Выводы

Изучение реологических свойств композиционных гидрогелей из агар-агара и NaКМЦ, полученных смешиванием компонентов гидрогелей при нагревании исходных растворов как без постоянного магнитного поля, так и в его присутствии, показало, что вязкость и взаимодействие макромолекул компонентов гидрогеля повышаются при использовании магнитного поля. Степень воздействия магнитного поля на реологические свойства гидрогелей была максимальной при концентрации агар-агара 1 мас%. Введение NaКМЦ в агаровые гели увеличивает водоудержание образцами геля в первые полгода при хранении, а в последующие полгода — уменьшает. Суммарная потеря воды гидрогелями в течение года не превышает 2 мас%. Степень синерезиса гидрогелей при замораживании–оттаивании уменьшается при введении NaКМЦ и зависит от степени заполнения емкостей, в которых содержатся гидрогели. В емкостях без воздушной прослойки после 5 циклов замораживания–оттаивания степень синерезиса составляет 0.1–6.0 мас%. Без NaКМЦ степень

синерезиса гидрогелей агар-агара составляет 61–76 мас%.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Гончарук Владислав Владимирович, д.х.н., академик НАН Украины,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2835-1270>

Дубровина Любовь Васильевна, к.х.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1094-3294>

Список литературы

- [1] Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. Композиционные полимерные гидрогели // Высокомолекуляр. соединения. 2009. Т. 51А. № 7. С. 1075–1095 [Pavlyuchenko V. N., Ivanchev S. S. Composite polymer hydrogels // Polym. Sci. Ser. A. 2009. V. 51. N 7. P. 743–760. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09070013>].
- [2] Cheong K. L., Qiu H. M., Du H., Liu Y., Khan B. M. Oligosaccharides derived from red seaweed: Production, properties, and potential health and cosmetic applications // Molecules. 2018. V. 23. N 10. Article 2451. <https://doi.org/10.3390/molecules23102451>
- [3] Лихачева А. Б. Проблема пресной воды как структурный фактор мировой экономики // Экономич. журн. ВШЭ. 2013. Т. 17. № 3. С. 533–562.
- [4] Шевчук А. В., Фокин К. С., Кизюн Н. Н., Иванов А. С. Основы выживания в экстремальных условиях. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. С. 31–53.
- [5] Armisen R., Galatas F. Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds. FAO Fish. Tech. Pap. 288. 1987. P. 1–57.
- [6] Divoux T., Mao B., Snabre P. Syneresis and delayed detachment in agar plates // Soft Matter. 2015. V. 11. N 18. P. 3677–3685. <https://doi.org/10.1039/C5SM00433K>
- [7] Lahaye M., Rochas C. Chemical structure and physicochemical properties of agar // Hydrobiologia. 1991. V. 221. N 1. P. 137–148. <https://doi.org/10.1007/BF00028370>
- [8] Nishinari K., Fang Y. Sucrose release from polysaccharide gels // Food Funct. 2016 V. 7. N 5. P. 2130–2146. <https://doi.org/10.1039/C5FO01400J>
- [9] Петропавловский Г. А. Гидрофильные частично-замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. С. 110–127.

- [10] Пат. РФ 2111217 (опубл. 1998). Способ модификации агар-агара.
- [11] Гончарук В. В., Дубровина Л. В., Макарова Е. В. Аккумуляция воды полимер-минеральными гидрогелями // Химия и технология воды. 2017. Т. 39. № 5. С. 459–469 [Goncharuk V. V., Dubrovina L. V., Makarova E. V. Accumulation of water by polymer/mineral hydrogels // J. Water Chem. Technol. 2017. V. 39. N 5. P. 257–262. <https://doi.org/10.3103/S1063455X17050010>].
- [12] Entezam M., Daneshian H., Nasirizadeh N., Khonakdar H. A., Jafari S. H. Hybrid hydrogels based on poly(vinyl alcohol) (pva)/agar/poly(ethylene glycol) (peg) prepared by high energy electron beam irradiation: Investigation of physico-mechanical and rheological properties // Macromol. Mater. Eng. 2017. V. 302. N 2. P. 1600397. <https://doi.org/10.1002/mame.201600397>
- [13] Бочек А. М., Шевчук И. Л., Гаврилова И. И., Нестерова Н. А., Панарин Е. Ф., Гофман И. В., Лаврентьев В. К. Свойства смесей водных растворов карбоксиметилцеллюлозы разной степени ионизации с поли-N-винилформамидом и композиционных пленок на их основе // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 9. С. 1524–1529 [Bochek A. M., Shevchuk I. L., Gavrilova I. I., Nesterova N. A., Panarin E. F., Gofman I. V., Lavrentev V. K. Properties of aqueous solutions containing blends of poly-n-vinylformamide with carboxymethyl cellulose of various degrees of ionization and of composite films of these polymers // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 9. P. 1622–1627. <https://doi.org/10.1134/S1070427210090211>].
- [14] Барановский В. Ю., Ганев В. Г., Петкова В. Б., Войчева Х. Ч., Димитров М. В. Гидрогели на основе комплексов поликарбоновых кислот с агар-агаром // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 6. С. 675–679 [Baranovskii V. Yu., Ganev V. G., Voicheva Kh. Ch., Petkova V. B., Dimitrov M. V. Hydrogels based on polycarboxylic acid-agar-agar complexes // Colloid. J. 2012. V. 74. N 6. P. 645–648. <https://doi.org/10.1134/S1061933X12060026>].
- [15] Martínez-Sanz M., Ström A., Lopez-Sanchez P., Knutsen S. H., Balance S., Zobel H. K., Sokolova A., Gilbert E. P., López-Rubio A. Advanced structural characterisation of agar-based hydrogels: Rheological and small angle scattering studies // Carbohydr. Polym. 2020. V. 236. Article 115655. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115655>
- [16] Bertula K., Martikainen L., Munne P., Hietala S., Klefström J., Ikkala O., Nonappa. Strain-stiffening of agarose gels // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. N 6. P. 670–675. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00258>
- [17] Вишников С. А., Бызов А. А. Фазовое равновесие, структура и реологические свойства системы карбоксиметилцеллюлоза-вода // Высокомолекуляр. соединения. 2013. Т. 55А. № 2. С. 170–175. <https://doi.org/10.7868/S0507547513020165> [Vshivkov S. A., Byzov A. A. Phase equilibrium, structure, and rheological properties of the carboxymethyl cellulose-water system // Polym. Sci. Ser. A. 2013. V. 55. N 2. P. 102–106. <https://doi.org/10.1134/S0965545X13020107>].
- [18] Урьев Н. Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39–62 [Uriev N. B. Physicochemical dynamics of disperse systems // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. N 1. P. 37–58. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n01ABEH000861>].
- [19] Kimura T. Study on the effect of magnetic fields on polymeric materials and its application // Polym. J. 2003. V. 35. N 11. P. 823–843. <https://doi.org/10.1295/polymj.35.823>
- [20] Стась И. Е., Чиркова В. Ю., Иванов А. В. Вязкостные и оптические характеристики щелочных растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы в облученной электромагнитным полем воде // Химия раст. сырья. 2015. № 4. С. 31–37. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201504838>

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАКТОРОВ ДЛЯ БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

© Ю. П. Юленец, А. В. Марков*, Д. А. Краснобородько

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

* E-mail: markov-av@yandex.ru

Поступила в Редакцию 26 октября 2019 г.

После доработки 19 февраля 2020 г.

Принята к публикации 24 апреля 2020 г.

Теоретическим и экспериментальным путем исследовано поле температур и конверсий в каталитическом процессе блочной полимеризации изопрена в аппаратах с неподвижным слоем реакционной смеси (полимеризационных формах). Показано, что в реакторе с тонким слоем (высотой 3 мм) температурный режим процесса близок к изотермическому. В реакторе с более высоким слоем (высотой 6 мм) приближение к изотермическим условиям и соответствующее увеличение производительности реактора достигается ступенчатым увеличением температуры стенки в момент спада температурной кривой полимеризационного процесса. Предложен расчетно-экспериментальный метод определения текущей конверсии мономера по измеренным значениям текущей температуры реакционной смеси.

Ключевые слова: изопрен; блочная полимеризация; реакторы с неподвижным слоем; производительность

DOI: 10.31857/S0044461820070099

До настоящего времени основным методом получения диеновых каучуков, в том числе *цис*-1,4-полиизопрена, остается растворная полимеризация. Между тем следующие за растворной полимеризацией стадии (введение стоппера и антиоксиданта, отмывка полимера, регенерация растворителя, сушка) и их аппаратное оформление составляют 80% металлоемкости и 70% энергоемкости всей технологической цепочки. Значительными преимуществами отличается полимеризация в массе (блоке), осуществляемая в среде самого мономера в присутствии инициаторов или катализаторов [1–3]. Этот способ позволяет использовать максимальную концентрацию мономера, обеспечивая тем самым максимальную скорость и, как правило, максимальную степень полимеризации. Полимеры, синтезированные блочной полимеризацией, не содержат загрязнений, вносимых различными компонентами реакционной смеси. Отсутствие разбавителей исключает необходимость в аппаратуре для их рецикла. Однако в производстве диеновых каучуков блочная полимеризация практически не применяется.

Трудности промышленного освоения блочной полимеризации в технологии синтеза изопреновых каучуков обусловлены нерешенностью ряда сложных теоретических и прикладных задач. К их числу относятся задача об отводе тепла реакции из объема аппарата в условиях высокой скорости полимеризационного процесса и задача выбора типа реактора и определения близкого к изотермическому режима его работы в широком интервале изменения конверсий, когда вязкость реакционной среды увеличивается на несколько порядков.

В работах [4, 5] показана принципиальная возможность каталитического процесса синтеза *цис*-1,4-полиизопрена методом блочной полимеризации изопрена в реакторах с неподвижным тонким слоем реакционной смеси (полимеризационных формах). Конструктивно наиболее простым аппаратным оформлением процесса, не допускающего применения каких-либо перемешивающих устройств уже при конверсии выше 40%, является реактор в виде цилиндра большого диаметра и малой высоты (диска), выполненный внутри охлаждаемой технологиче-

ской платформы [6]. Несмотря на возможность размещения в технологической платформе нескольких десятков малообъемных реакторов, существенным недостатком данной технологии является низкая производительность оборудования.

В настоящей работе исследуется возможность повышения эффективности реакторов для блочной полимеризации изопрена.

Экспериментальная часть

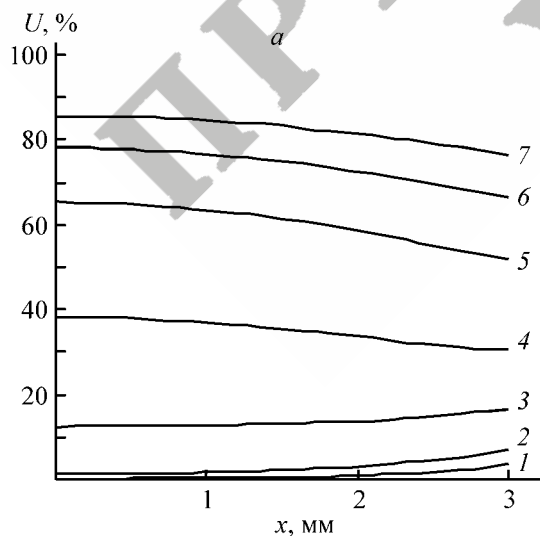
Рассмотрим теоретические основы процесса блочной полимеризации в реакторе с неподвижным слоем.

Теплообмен в реакционном объеме осуществляется по механизму теплопроводности. Будем считать, что теплопроводность стенки реактора (аппарата цилиндрической формы с неподвижным слоем реакционной смеси) бесконечно велика. Допустим также, что параметрами и режимом течения хладагента в рубашке обеспечивается постоянство температуры стенки реактора.

Уравнения, описывающие изменение во времени температуры реакционной смеси (мономера и катализатора) и конверсии в условиях протекающей экзотермической реакции полимеризации, имеют вид [4]

$$c_p \rho = \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Qz \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-U)[M]_0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-U), \quad (2)$$



$$T|_{\tau=0} = T_0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial \tau} \right|_{x=0} = 0, \quad T|_{x=x} = T_w, \quad U|_{\tau=0} = 0, \quad (3)$$

где T , T_0 — соответственно локальная и начальная температуры реакционной смеси; T_w — температура стенки реактора; x — текущая по высоте слоя координата; x_0 — высота слоя; c_p , ρ , λ — соответственно удельная теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности реакционной смеси; Q — удельная теплота полимеризации, τ — время; E — энергия активации процесса полимеризации; R — универсальная газовая постоянная; z — предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса; U — конверсия (степень превращения мономера в полимер), равная $U = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$, $[M]_0$, $[M]$ — соответственно начальная и текущая концентрации изопрена в смеси.

Система уравнений (1)–(3) решалась численно при следующих значениях свойств реакционной смеси изопрен–каталитическая система на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима [Nd] [7] и кинетических параметров:

$$\begin{aligned} c_p &= 2.25 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad \rho = 680 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}, \\ \lambda &= 0.13 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad Q = 74.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ [M]_0 &= 10 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad [\text{Nd}] = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; \\ R &= 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad z = 1.209 \text{ с}^{-1}, \\ E &= 20.67 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Полученные численным решением уравнений (1)–(3) профили температуры и конверсии в различные моменты времени при фиксированном значении температуры стенки реактора T_w , найденном из ус-

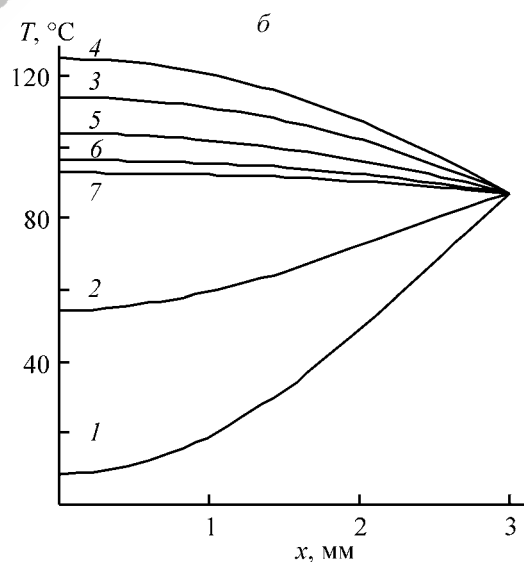


Рис. 1. Распределение конверсии (а) и температуры (б) по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($x_0 = 3$ мм, $T_0 = 40^\circ\text{C}$, $T_w = 87^\circ\text{C}$) в различные моменты времени.

τ (мин): 1 — 0.5, 2 — 1, 3 — 2.5, 4 — 5, 5 — 10, 6 — 15, 7 — 20.

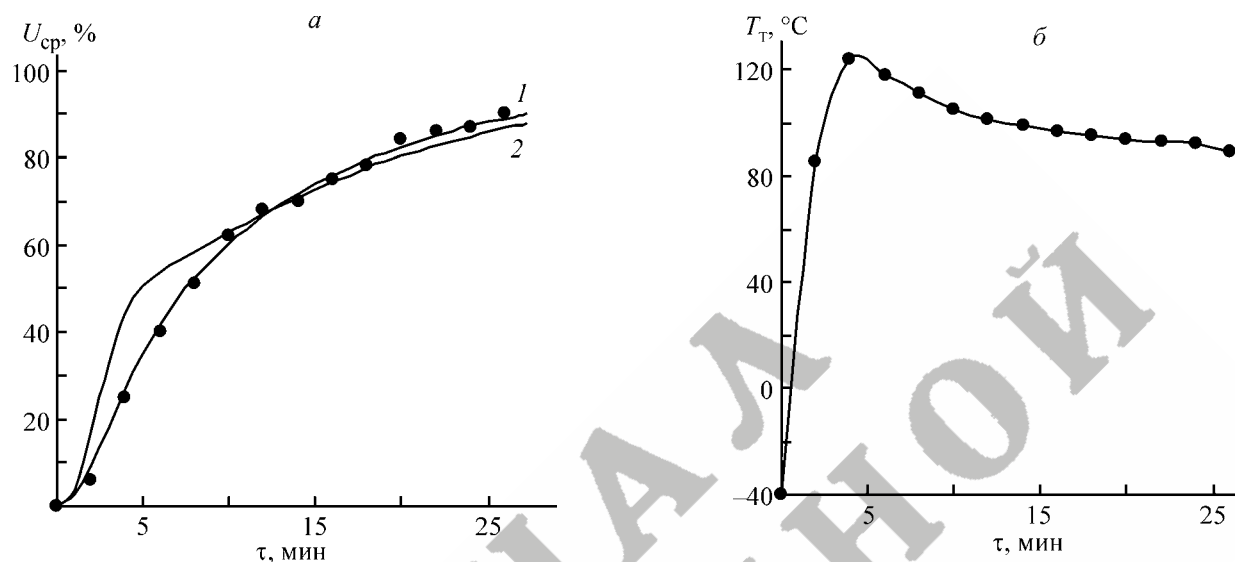


Рис. 2. Зависимости средней конверсии (а) и температуры верхнего слоя (б) от времени в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($x_0 = 3$ мм, $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_w = 87^\circ\text{C}$).

Расчет: 1 — по модели (1)–(3), 2 — по выражению (4) по измеренным значениям T_T .

Точками отмечены экспериментальные данные.

ловия ограничения на максимальную температуру полимеризации $T_{\max} = 130^\circ\text{C}$ [4], приведены на рис. 1. На рис. 2, а расчетная зависимость средней конверсии $U_{\text{ср}}$ от времени сопоставлена с экспериментальной.

Экспериментальное исследование процесса блочной полимеризации изопрена проводили в присутствии каталитической системы на основе бис-(2-этилгексил)фосфата неодима. Чтобы исключить протекание полимеризационного процесса на стадии перемешивания мономера и катализатора, начальная температура реакционной смеси выбрана отрицательной: $T_0 = -40^\circ\text{C}$. Процесс вели в реакторах открытого типа диаметром 0,3 м, выполненных в виде углублений в охлаждаемой проточной водой технологической платформе. На внутреннюю поверхность платформы, изготовленной из алюминиевого сплава (она же — рабочая поверхность реакторов), предварительно наносили фторопластовое покрытие. Технологическая платформа с реакторами заключалась в металлический корпус, в котором создавалось давление, превышающее давление насыщенных паров изопрена при температуре полимеризации. Контроль конверсии осуществляли по стандартной методике: обрыв полимеризации введением в реакционный объем этилового спирта, отбор пробы из реактора, сушка, определение конверсии гравиметрическим анализом [8, 9]. Дополнительно измеряли и записывали (с помощью ИК-термометра Testo 845 и персонального компьютера) температуру верхнего слоя реакционной смеси T_T . Относительная погрешность

измерения температуры составляла $\pm 1\%$. Контроль температуры стенки реактора T_w также осуществляли непрерывно (термопара, измеритель-регулятор ТРМ-202). Для подогрева воды в рубашке технологической платформы, стабилизации ее температуры, а также для реализации ступенчатого режима изменения температуры стенки реакторов использовали два электроводонагревателя проточного типа с автоматическими регуляторами. Значения температуры воды на выходе электроводонагревателей, соответствующие заданным температурам стенки реактора, подбирали экспериментально.

Высота слоя в первой серии экспериментов составляла $x_0 = 3$ мм, во второй — $x_0 = 6$ мм. Численное значение высоты слоя принято равным $x_0 = 3$ мм как соответствующее максимуму производительности реактора (табл. 1).

Относительная производительность реактора определялась следующим образом:

$$L = \frac{G}{G_0} = \frac{hU_{\text{к}}\tau_0}{\tau h_0 U_{\text{к}0}},$$

где $G = \frac{hSpU_{\text{к}}}{\tau}$ — производительность реактора при высоте h слоя, G_0 — производительность реактора при минимальной высоте слоя ($h_0 = 2$ мм), S — площадь основания реактора, $U_{\text{к}}$ — конечное значение конверсии ($U_{\text{к}} = U_{\text{к}0}$), τ_0 — время полимеризации при минимальной высоте слоя.

Таблица 1

Определение производительности реактора дисковой формы в слоях различной высоты при фиксированной температуре стенки
Начальная температура реакционной смеси $T_0 = -40^\circ\text{C}$; конечное значение конверсии, принятое за полное превращение, $U_{\infty} = 0.9$

Показатель	Высота слоя реакционной смеси h , мм				
	2	3	4	5	6
Температура стенки реактора T_w , $^\circ\text{C}$	107	87	69	51	35
Максимальная температура полимеризации $T_{\max}$, $^\circ\text{C}$	129.0	129.0	129.0	129.0	127.7
Время полимеризации τ , мин	20.4	26.7	36.0	49.7	68.7
Относительная производительность реактора L	1	1.15	1.11	1.03	0.89

Характеристическую вязкость растворов образцов полимера в толуоле $[\eta]$ оценивали с помощью вискозиметра Уббелодде при 25°C . Анализ микро-структуры полиизопрена проводили методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100, параметры молекулярно-массового распределения полиизопрена (M_n — среднечисленная молекулярная масса, M_w — среднемассовая молекулярная масса) определяли на гель-хроматографе Waters системы Breeze.

Обсуждение результатов

В реакторе с тонким слоем (рис. 1) распределение конверсии по высоте близко к равномерному на протяжении всего процесса. Профили температуры, сначала существенно неравномерные, во второй половине процесса практически выравниваются. Слабая зависимость локальной температуры от вертикальной координаты дает возможность приближенно считать режим реактора с неподвижным тонким слоем реакционной смеси близким к изотермическому. В таком случае $T(x) = T$, а уравнение (2) решается аналитически:

$$U(\tau, T) = 1 - \exp \left[-z \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \right]. \quad (4)$$

Выражение (4) позволяет находить текущую конверсию по измеренной текущей температуре в произвольной точке слоя. Например, по температуре верха слоя: $T_T = T_{|x=x_0}$ — легко контролируемому параметру процесса.

Сравнение теоретической кривой I с экспериментальной (рис. 2, а) показывает хорошее согласие расчета по модели (1)–(3) с экспериментом. Кривая 2 на этом же рисунке — расчетно-экспериментальная. Она построена по данным вычисления конверсии по фор-

муле (4) на основе измеренных мгновенных значений температуры верха слоя T_T (рис. 2, б). Сопоставление этой зависимости, которую можно считать показателем изотермичности слоя, с экспериментом представляет значительный интерес.

Довольно существенное в начальной стадии полимеризации расхождение между кривой 2 и экспериментальной (точки на рис. 2, а) с течением времени все более сокращается. При больших значениях времени, начиная приблизительно со второй половины процесса, рассчитанные по формуле (4) значения конверсии отличаются от экспериментальных не более чем на 3%. Именно так проявляет себя изотермический участок температурного профиля (рис. 1, кривые 6, 7). Соответственно начиная со второй половины процесса текущую конверсию можно рассчитывать по аналитическому выражению (4) на основе измеренной температуры верха слоя $T_T(\tau)$ (рис. 2, б), и наоборот, по сходимости с экспериментом вычисленной по формуле (4) текущей конверсии можно судить об изотермичности режима реактора.

Исследуем реактор для блочной полимеризации изопрена, температурный режим которого далек от изотермического (рис. 3). Температура стенки реактора, выбранная, как и ранее, из условия ограничения на максимальную температуру полимеризации ($T_{\max} = 130^\circ\text{C}$), составляет: $T_w = 35^\circ\text{C}$.

В данном случае конверсия и температура распределены по высоте слоя существенно неравномерно. Об относительном выравнивании поля концентрации и поля температур можно говорить лишь в самом конце полимеризационного процесса.

На рис. 4, а экспериментальная кривая I сопоставлена с кривой 2, иллюстрирующей расчет конверсии по аналитическому выражению (4) на основе измерений мгновенной температуры T_T (рис. 4, б). Существенное расхождение между кривыми I и 2 обусловлено неизотермичностью режима реакто-

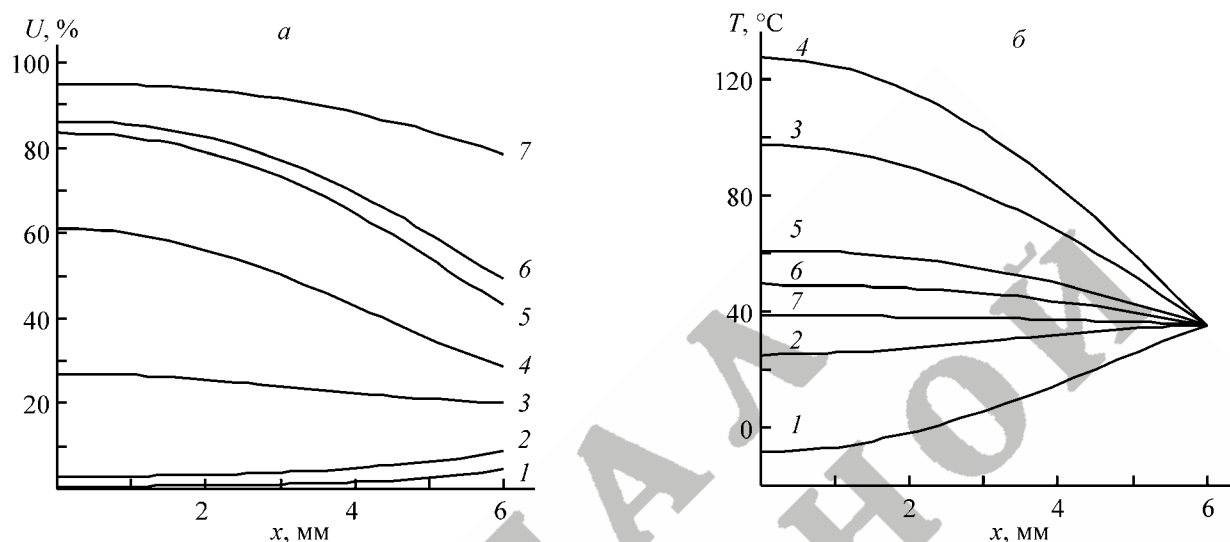


Рис. 3. Распределение конверсии (а) и температуры (б) по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($x_0 = 6$ мм, $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_w = 35^\circ\text{C}$) в различные моменты времени. τ (мин) = 1 — 2, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 25, 6 — 30, 7 — 68.

ра. Однако этот недостаток может быть частично устранен.

На рис. 5 и 6 показано, как изменяется ход полимеризационного процесса, если после прохождения температурного максимума, не допуская резкого снижения температуры реакционной смеси, увеличить температуру стенки реактора. Численное значение температуры стенки $T_w = 60^\circ\text{C}$ и момент переключения найдены из условия минимизации среднеква-

дратичного отклонения кривой 2, удовлетворяющей показателю изотермичности слоя (4), от экспериментальной кривой 1. Профили конверсии и температуры, ранее неравномерные (рис. 3), начиная с момента переключения заметно выравниваются (рис. 5). В результате существенно (более чем на 40%) сокращается время полимеризации, а производительность реактора увеличивается на 30%. Кроме того, значительно упрощается расчет процесса. Расхождение между

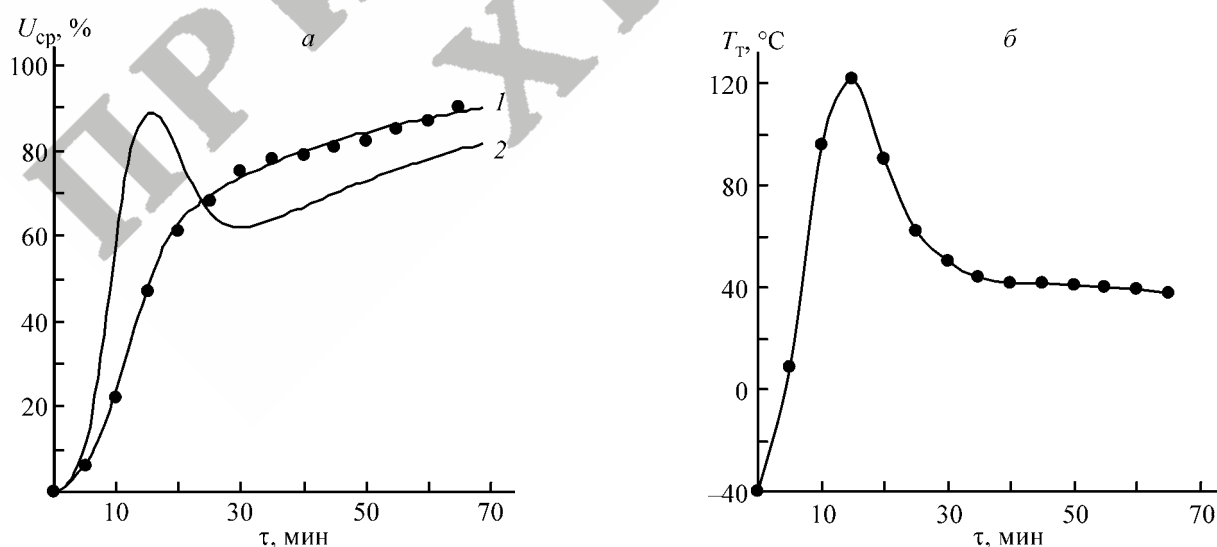


Рис. 4. Зависимости средней конверсии (а) и температуры верхнего слоя (б) от времени в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($x_0 = 6$ мм, $T_0 = -40^\circ\text{C}$, $T_w = 35^\circ\text{C}$).

1 — расчет по модели (1)–(3), 2 — расчет по выражению (4) по измеренным значениям T_τ . Точками отмечены экспериментальные данные.

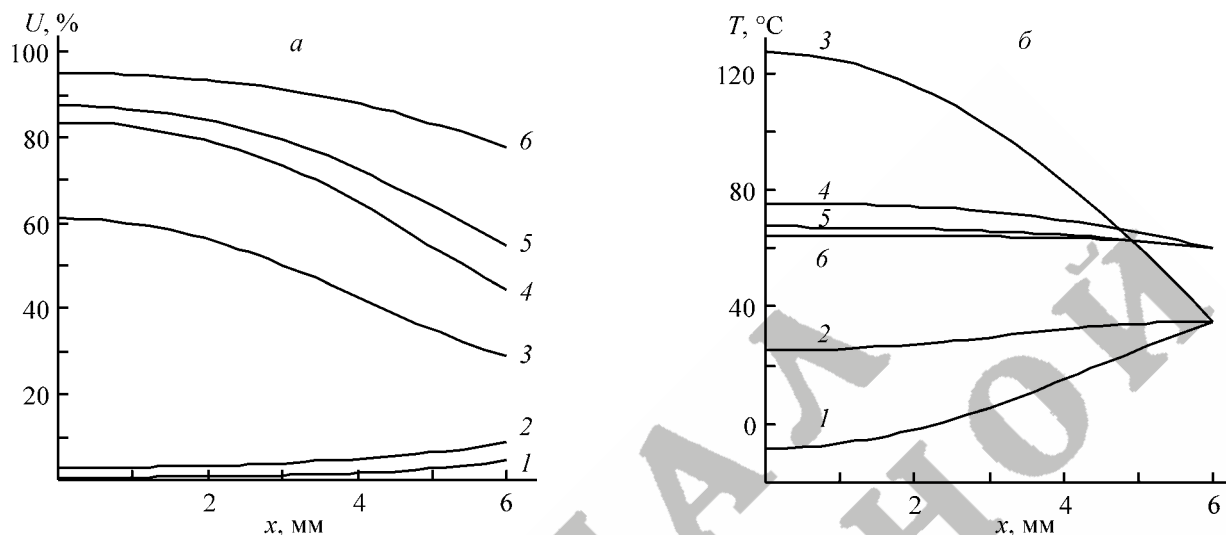


Рис. 5. Распределение конверсии (а) и температуры (б) по вертикальной координате в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($x_0 = 6$ мм, $T_0 = -40^\circ\text{C}$) при ступенчатом увеличении температуры стенки реактора ($T_w = 35^\circ\text{C}$ при $\tau = 0$, $T_w = 60^\circ\text{C}$ при $\tau = 24$ мин) в различные моменты времени.

τ (мин): 1 — 2, 2 — 5, 3 — 15, 4 — 25, 5 — 30, 6 — 47.

экспериментальной кривой конверсии и конверсией, вычисленной по формуле (4), в интервале времени от момента переключения до конца процесса составляет 8%.

Физико-химические свойства образцов полиизопрена, синтезированных в реакторе с высотой слоя $x_0 = 6$ мм в режиме ступенчатого увеличения температуры стенки, практически не отличаются от ха-

рактеристик образцов, синтезированных в реакторе с тонким слоем ($x_0 = 3$ мм), в том числе по разбросу численных значений (табл. 2).

Таким образом, можно считать, что даже частичный (начиная со второй половины процесса) перевод режима реактора в изотермический благоприятно сказывается на качестве продукции.

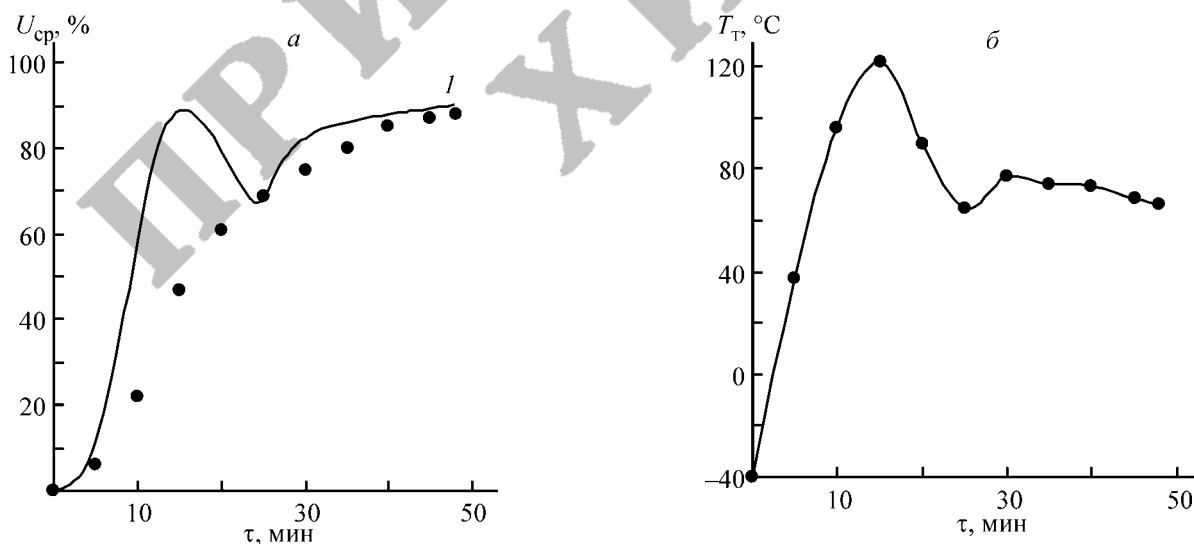


Рис. 6. Зависимости средней конверсии (а) и температуры верха слоя (б) от времени в процессе блочной полимеризации изопрена в реакторе с неподвижным слоем ($x_0 = 6$ мм, $T_0 = -40^\circ\text{C}$) при ступенчатом увеличении температуры стенки реактора ($T_w = 35^\circ\text{C}$ при $\tau = 0$, $T_w = 60^\circ\text{C}$ при $\tau = 24$ мин).

1 — расчет по выражению (4) по измеренным значениям T_t .

Точками отмечены экспериментальные данные.

Таблица 2

Физико-химические свойства лабораторных образцов *цис*-1,4-полиизопрена, синтезированных методом блочной полимеризации изопрена в различных режимах

Показатель	Условия полимеризации и режим реактора: начальная температура реакционной смеси $T_0 = -40^\circ\text{C}$, конечное значение конверсии $U_k = 0.9$; высота слоя x_0 , время полимеризации τ		
	$x_0 = 3$ мм, $\tau = 26.7$ мин, режим реактора по рис. 2	$x_0 = 6$ мм, $\tau = 68.7$ мин, режим реактора по рис. 4	$x_0 = 6$ мм, $\tau = 47$ мин, режим реактора по рис. 6
Содержание 1,4- <i>цис</i> -звеньев, %	97.8–98.1	95.6–96.9	96.8–97.6
Содержание 3,4- <i>цис</i> -звеньев, %	1.9–2.2	2.5–3.5	1.9–2.5
Содержание гель-фракции	0	0.6–0.9	0.54–0.7
Среднечисленная молекулярная масса $M_n \cdot 10^{-3}$	650	320–380	580–654
Среднемассовая молекулярная масса $M_w \cdot 10^{-3}$	1600–1750	1310–1550	1850–1980
Содержание фракций с молекулярной массой: $\leq 3 \cdot 10^4$	0.9	2.1	1.2–2.0
$\geq 10^6$	65.7	49.1	64.1
Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл·г $^{-1}$	11.0	6.7	9.5–10.0

Выводы

Проведенный анализ каталитического процесса блочной полимеризации изопрена в аппаратах с неподвижным слоем реакционной смеси устанавливает взаимосвязь между распределением температуры и распределением конверсии по высоте слоя. В реакторе с тонким слоем — высотой не более 3 мм — температурный режим близок к изотермическому. Текущая конверсия в этом режиме может быть определена по строгому аналитическому выражению на основе измерений текущей температуры реакционной смеси. В реакторе с высотой слоя более 3 мм приближение к изотермическим условиям достигается ступенчатым увеличением температуры стенки в момент времени, соответствующий начальному участку спада температурной кривой полимеризационного процесса. Выравнивание температурного профиля позволяет существенно увеличить эффективность реакторов для блочной полимеризации изопрена.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Юленец Юрий Павлович, д.т.н., проф., проф. кафедры системного анализа и информационных технологий СПбГТИ (ТУ),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5302-8993>

Марков Андрей Викторович, д.т.н., доцент, проф. кафедры процессов и аппаратов СПбГТИ (ТУ),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0397-9918>

Краснобородейко Денис Александрович, к.т.н., доцент кафедры системного анализа и информационных технологий СПбГТИ (ТУ),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6348-7261>

Список литературы

- [1] Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О., Давлетбаева И. М., Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического каучука. М.: КолосС, 2008. С. 43–60.
- [2] Mark J. E., Erman B., Roland M. The Science and Technology of Rubber. Elsevier, 2013. P. 87–112.
- [3] Пат. CN 85102250 (опубл. 2012). Полимеризация изопрена в массе с использованием редкоземельного катализатора.
- [4] Елфимов В. В., Марков А. В., Юленец Ю. П. Полимеризация изопрена в массе в аппара-

- тах с неподвижным слоем реакционной смеси // Высокомолекуляр. соединения. 2016. Т. 58Б. № 3. С. 1–8 [*Elfimov V. V., Markov A. V., Yulenets Yu. P.* Bulk polymerization of isoprene in apparatuses with a fixed bed of the reaction mixture // *Polym. Sci. Ser. B.* 2016. V. 58. N 3. P. 284–291. <https://doi.org/10.1134/S1560090416030052>].
- [5] Пат. РФ 2563844 (опубл. 2015). Способ полимеризации изопрена в массе в малообъемных ячейках.
- [6] Пат. РФ 2617411 (опубл. 2017). Устройство для полимеризации изопрена в массе.
- [7] *Jenson M. P., Chiarizia R., Urban V.* Investigation of the aggregation of the neodymium complexes of dialkylphosphoric, -oxothiophinic, and -dithiophosphoric acids in toluene // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2001. N 19 (5). P. 865–884.
- [8] *Вольфсон С. А.* Основы создания технологического процесса получения полимеров. М.: Химия, 1987. С. 148–150.
- [9] *Franco E., Adamowski C., Buiocchi C.* Ultrasonic viscosity measurement using the shear-wave reflection coefficient with a novel signal process technique // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. 2010. V. 57. P. 1133–1138. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2010.1524>

ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ
ХИМИИ

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ NAFION В ПРИСУТСТВИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ: ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА, УГЛЕРОДНОЙ САЖИ, ПЛАТИНЫ

© Н. В. Глебова, А. А. Нечитайлов*, А. О. Краснова

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,
194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

* E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 17 января 2020 г.

После доработки 8 февраля 2020 г.

Принята к публикации 9 марта 2020 г.

Методом неизотермического кинетического анализа исследованы особенности термической деструкции на воздухе протонпроводящего полимера Nafion в композитах, содержащих углеродные наноструктурированные материалы различной природы [углеродную сажу типа Vulcan XC-72 и графеноподобный материал (терморасширенный графит)], наночастицы платины. Исследовано влияние контакта Nafion с тем или иным материалом композита на кинетику деструкции. Вычислена энергия активации десульфирования Nafion в зависимости от компонентного состава. Проведена оценка зависимости времени жизни полимера от температуры для материалов различного компонентного состава. Исследованные материалы охарактеризованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, дифференциального термического анализа. Показано, что присутствие углеродных материалов увеличивает термическую стабильность Nafion и сужает температурный интервал его деструкции. Присутствие в композите различных форм углеродного материала (углеродная сажа, терморасширенный графит) и наночастиц платины по-разному влияет на процесс десульфирования Nafion и его кинетические характеристики. Предложен механизм термической стабилизации Nafion в присутствии углеродных материалов.

Ключевые слова: деструкция; термостойкость; энергия активации; протонпроводящий полимер; терморасширенный графит

DOI: 10.31857/S0044461820070105

Протонпроводящий полимер Nafion в сочетании с углеродными наноструктурированными материалами давно и широко используется в различных электрохимических энергоустановках, работающих при сравнительно невысоких температурах, таких как топливные элементы [1], электролизеры [2], суперконденсаторы [3] и др. При этом как Nafion, так и углеродные материалы имеют, как правило, узкую функциональную нагрузку. Для протонпроводящего проводника Nafion она состоит в переносе протонов и обеспечении газовой и электронной изоляции катодного и анодного пространств. Углеродные материалы являются носителями наночастиц электрокатализатора и обеспечивают перенос электронов.

Отдельным и сравнительно новым направлением является использование углеродных материалов в

композитных протонпроводящих мембранах на основе Nafion для улучшения их характеристик, таких как влагосодержание при повышенных температурах, ионное сопротивление (проводимость), термическая стабильность [4–6]. Для этого используют такие добавки, как углеродные нанотрубки [6, 7], графеновые материалы [6, 8].

Термическая стабильность топливных элементов с протонообменной мембраной и долговременность работы являются важными характеристиками, исследованию которых посвящено много работ, например [9–12]. Увеличение термической стабильности топливных элементов с протонообменной мембраной необходимо как для увеличения продолжительности работы, так и для увеличения производительности за счет работы при повышенных температурах. Кроме

того, высокая термическая устойчивость позволяет проводить технологические операции при изготовлении мембранно-электродных блоков и батарей в более широких температурных интервалах.

Работы по исследованию термической стабильности материалов топливных элементов большей частью посвящены собственно протонпроводящей мембране, входящей в состав мембранно-электродного блока, и увеличению ее термостойкости посредством введения в состав различных добавок [10–12]. Так, в [10] используют добавку диоксида титана в состав мембраны Nafion с целью увеличения термической стабильности, в [11, 12] используют многостенные углеродные нанотрубки с той же целью. Авторы работ [10–12] связывают эффект увеличения термической стабильности мембраны с образованием химических связей между сульфогруппой молекулы Nafion и кислородом TiO_2 в первом случае и поверхностным кислородом углеродных нанотрубок в двух остальных. Использование оксида графена в сочетании с оксидом железа (Fe_3O_4) [9] для увеличения термической стабильности мембраны Nafion позволило увеличить внутреннюю термическую и механическую стабильность композиционных мембран Nafion/ Fe_3O_4 -SGO.

Отметим, что исследованию стабильности электродного материала (в отличие от мембраны), несмотря на то что он входит в состав мембранно-электродных блоков, уделено меньше внимания.

В работе [13] показано, что Nafion в электродном материале структурно связан с графеновыми пластинами, на поверхности которых присутствуют кислородсодержащие группы атомов. В наших исследованиях установлено, что добавка терморасширенного графита в электродный материал способствует увеличению температуры деструкции Nafion. Вместе с тем электродный материал, как правило, содержит и другие наноструктурированные формы вещества, такие как углеродная сажа и нанесенная на нее платина. Nafion в той или иной мере контактирует и с ними.

Цель работы — исследование кинетики термической деструкции наиболее термически нестойкого компонента электродного материала топливного элемента — Nafion в присутствии графеновых плоскостей, углеродной сажи и наночастиц платины, оценка времени жизни материала при повышенных температурах.

Экспериментальная часть

Образцы для исследования. Электродные материалы готовили посредством механического смешивания и последующего ультразвукового гомогенизирования

платинированной углеродной сажи E-TEK (40% Pt),* углеродной сажи Vulcan XC-72,** терморасширенного графита [14], Nafion (Ion Power Inc. DUPONT DE2020) в среде изопропанол–вода, взятых в объемном соотношении 1:1. Nafion вводили в смесь также в виде водно-изопропанольного раствора, содержащего 2% полимера. Для этого коммерческий 20%-ный раствор Nafion предварительно разбавляли водно-изопропанольной (1:1 по объему) смесью до концентрации 2%.

Для приготовления дисперсии электродного материала в водно-изопропанольной смеси точные навески твердых материалов из расчета получения 30–50 мг конечного продукта помещали в полиэтиленовую пробирку, добавляли необходимое количество раствора Nafion и водно-изопропанольную смесь. Отношение твердой фазы к жидкой в дисперсии поддерживали в диапазоне 1:40–1:80 в зависимости от содержания углеродной компоненты. Чем больше ее содержание, тем больше добавляли жидкой фазы для обеспечения полного смачивания твердых компонентов. Пробирку закрывали крышкой и помещали в ультразвуковую ванну. Обработку в ультразвуковой ванне проводили при рабочей частоте ультразвука 40 кГц и мощности 130 Вт ~30–50 ч до получения визуально однородной дисперсии. Дисперсию высушивали на воздухе для термогравиметрического анализа.

Исследованы образцы, содержащие:

- только Nafion, только Vulcan XC-72, только терморасширенный графит;
- композиты Vulcan XC-72 + Nafion, терморасширенный графит + Nafion с разным содержанием Nafion;
- в состав двух образцов введена платина: Pt/C + Vulcan XC-72 + 10% Nafion, Pt/C + терморасширенный графит + 10% Nafion.

Такая комбинация составов позволила оценить влияние того или иного компонента на кинетические характеристики термической деструкции материала.

Исследование кинетики термической деструкции проводили на дериватографе типа Mettler Toledo TGA/DSC 1 с программным обеспечением STARe System (Швейцария) с продувкой воздуха через камеру дериватографа с расходом $30 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ в режиме равномерного подъема температуры с разными скоростями — 1, 5, 10, 15, 20 град·мин⁻¹ в интервале температур 35–1000°C. Навеску материала массой 2–3 мг

* Pt Catalysts. URL: <http://www.premetek.com/pt-catalysts--electrochemical.html>

** Carbon Black — Vulcan XC 72R. <http://www.fuelcellstore.com/vulcan-xc-72r>

помещали в алундовый тигель, в процессе нагревания регистрировали массовую [термогравиметрическую (ТГ)] кривую.

Деструкция Nafion происходит в несколько этапов [15–17], температурные пределы в различных работах несколько различаются, что может быть связано с разной скоростью нагревания и различными марками исследованных образцов Nafion. Выявлено три основных этапа деструкции Nafion в H^+ -форме: удаление адсорбированной и связанной воды (~100 и 150–200°C соответственно), десульфирование (отщепление сульфогрупп) ~280°C, деструкция фторуглеродного скелета ~370°C. В то время как обезвоживание является обратимым процессом и не разрушает структуру полимера, десульфирование разрушает полимер. В нашей работе более подробно исследована кинетика процесса десульфирования, поскольку именно он интересен с точки зрения необратимого разрушения Nafion.

Для вычисления кинетических параметров термической деструкции Nafion, таких как энергия активации (E_a) и статистический множитель (A), использовали экспериментальные данные термогравиметрического анализа, которые обрабатывали методом, основанным на предположении, что разложение описывается кинетикой первого порядка, с использованием метода Озава–Флинна–Уолла [18, 19]. Вычисление кинетических параметров проводили в соответствии с ГОСТ Р 57951–2017 «Композиты полимерные. Определение кинетических параметров разложения материалов с использованием термогравиметрии и метода Озава–Флинна–Уолла». Для этого для каждого образца регистрировали термогравиметрические кривые при скоростях нагрева 5, 10, 15 и 20 град·мин⁻¹ и определяли температуру, соответствующую степени деструкции Nafion $alpha = 0.05$ (начало деструкции). Эту температуру использовали для построения зависимости логарифма скорости нагрева ($\lg\beta$) от обратной температуры. Полученные точки аппроксимировали прямой. Кажущуюся энергию активации вычисляли в соответствии с соотношением

$$E_a = - \left(\frac{R}{b} \right) \left(\frac{d(\lg\beta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right), \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная; b — постоянная интегрирования — коэффициент, значение которого приблизительно равно 0.457; значение второго сомножителя соответствует наклону прямой; β — скорость нагрева.

Предэкспоненциальный множитель (A) вычисляли по соотношению

$$A = \left(\frac{\beta R}{E_a} \right) [\ln(1 - alpha)] \cdot 10^a, \quad (2)$$

где a — постоянная интегрирования (коэффициент Doyle), значения которого табулированы и выбираются для каждой величины E_a/RT при температуре, соответствующей степени деструкции $alpha$ 0.05 для средней скорости нагрева в серии экспериментов (т. е. для $\beta = 10$ град·мин⁻¹).

С использованием модифицированного метода Киссинджера [20] проведена оценка времени жизни Nafion для различных температур:

$$t_f = \left(\frac{1}{A} \right) \exp 10^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (3)$$

где t_f — время жизни; T — температура, при которой вычисляли время жизни Nafion.

Обсуждение результатов

Наночастицы платины размером несколько нанометров (темные мелкие частицы) статистически распределены на агломератах углеродной сажи (Vulcan XC-72) по форме, близкой к шарообразной, с характерным размером 60–80 нм (более светлые области) (рис. 1, а, б). В случае присутствия в материале графеновых пластин (рис. 1, в, г) платинированная сажа располагается на них. Такие результаты относительно структурирования согласуются с результатами наших более ранних исследований [13, 21].

Выбранная скорость нагрева позволила практически исключить диффузионные ограничения деструкции материалов и реализовать процессы в области реакционного контроля. Об этом свидетельствует отсутствие площадок на дифференциально-термогравиметрических (ДТГ) кривых в области максимальной скорости, т. е. имеют место острые пики. Кроме того, хорошо разрешаются пики, ответственные за различные стадии деструкции.

Углеродная сажа имеет одну ступень убыли массы, в то время как терморасширенный графит имеет две ступени, что, вероятно, связано с наличием нескольких дисперсных фракций (рис. 2). Температуры начала окисления, измеренные в точке отклонения ДТГ-кривой от нулевого значения, для Vulcan XC-72 и терморасширенного графита составляют 448 и 398°C соответственно, максимальная скорость окисления (пик на ДТГ-кривой) наблюдается при 596 (Vulcan XC-72) и 551, 594°C (два пика терморасширенного графита) (табл. 1).

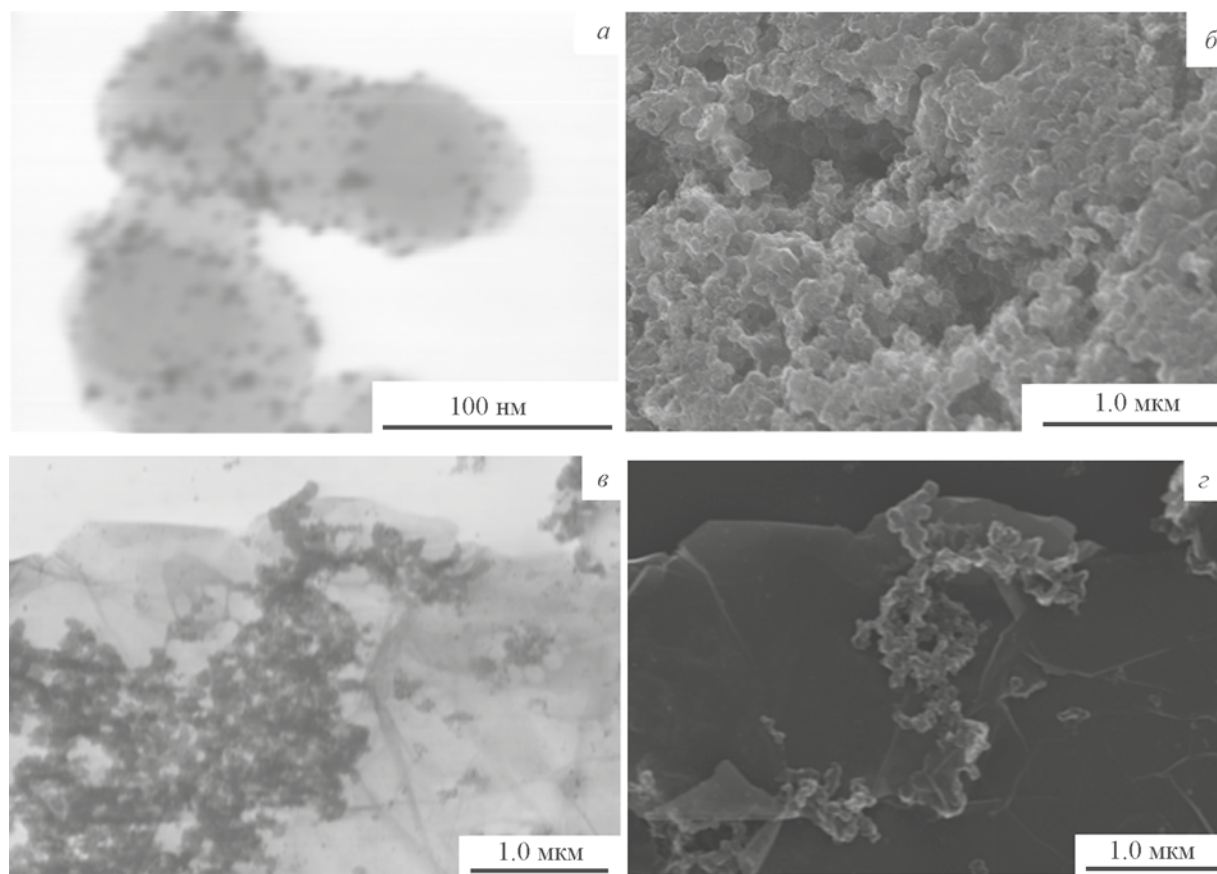


Рис. 1. Микрофотографии материалов различного компонентного состава.

а, б — Pt/C + Nafion; *в, г* — Pt/C + терморасширенный графит + Nafion.

а, в — изображения получены методом просвечивающей электронной микроскопии; *б, г* — методом сканирующей электронной микроскопии.

Десульфирование Nafion без добавок (рис. 3, кривая 1) начинается при температуре около 248°C и имеет максимальную скорость при 311°C (табл. 2). При дальнейшем увеличении температуры начинается процесс деструкции углеродного скелета. Точную температуру начала процесса вследствие взаимного наложения десульфирования и деструкции углеродного скелета определить затруднительно (~346°C). Эти результаты согласуются с литературными данными. Деструкция углеродного скелета имеет сложный ДТГ-профиль, что выражается в наличии нескольких пиков. В данных условиях эксперимента удается разрешить два пика скорости: при 386 и 406°C. Окончание деструкции наблюдается при ~433°C.

Добавка Vulcan XC-72 и терморасширенного графита существенным образом изменяет картину деструкции Nafion (рис. 3, кривые 2 и 3). В присутствии углеродной сажи температуры процессов десульфирования и деструкции углеродного скелета Nafion сближаются настолько, что разрешаются в виде одного пика на ДТГ-кривой (330°C), который находится

между пиками десульфирования и деструкции углеродного скелета для чистого Nafion. Температурный интервал полной деструкции Nafion в случае добавки Vulcan XC-72 составляет 277–380°C. В присутствии терморасширенного графита наблюдаются три пика деструкции Nafion (373, 386 и 392°C), находящиеся в температурной области разрушения углеродного скелета чистого Nafion (табл. 1). Температурный интервал полной деструкции Nafion в образце с терморасширенным графитом составляет 330–449°C. Таким образом, как в случае присутствия углеродной сажи Vulcan XC-72, так и в случае терморасширенного графита деструкция Nafion сдвинута в высокотемпературную область, но стабилизирующее действие терморасширенного графита более сильное. Температура деструкции углеродного материала в композитах с Nafion сдвинута в более низкотемпературную область по отношению к чистым материалам (рис. 2 и 3).

Присутствие наночастиц платины в композите (рис. 4) в силу ее каталитического действия сдвигает температуры деструкции в область более низких зна-

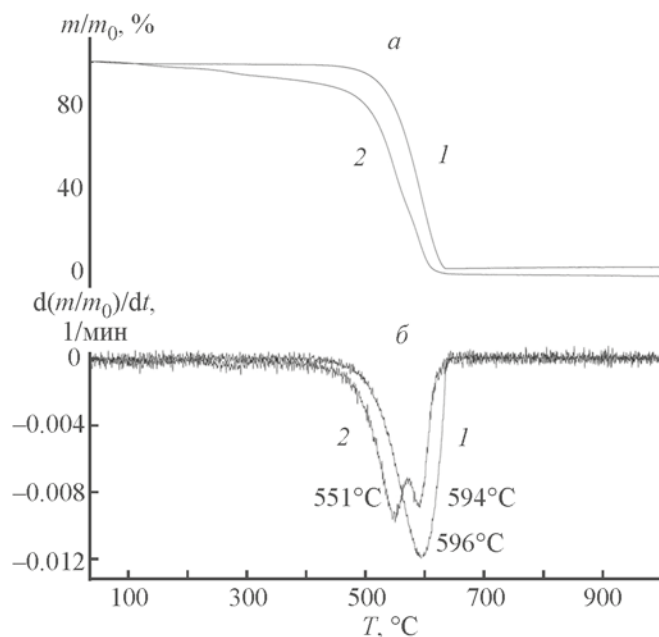


Рис. 2. Термогравиметрические (а) и дифференциально-термогравиметрические (б) кривые образцов углеродных материалов.

Скорость нагрева 1 град·мин⁻¹.

1 — Vulcan XC-72, 2 — терморасширенный графит.

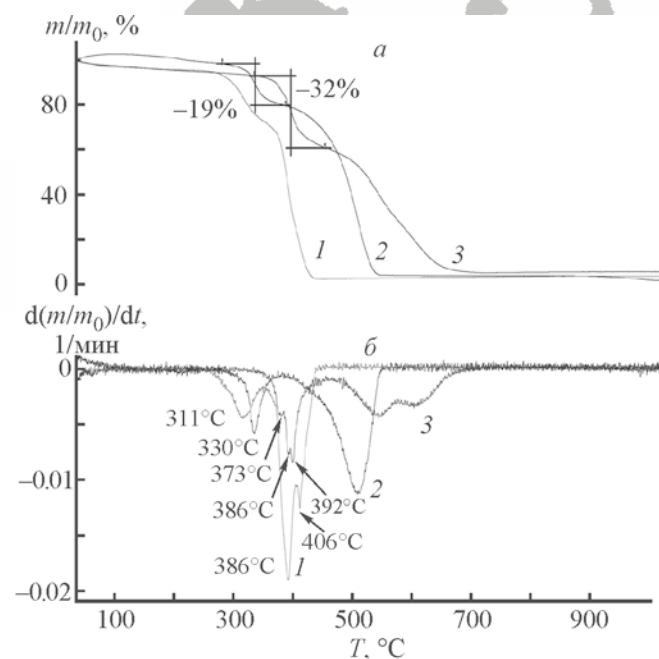


Рис. 3. Термогравиметрические (а) и дифференциально-термогравиметрические (б) кривые образцов углеродного материала различного компонентного состава без платины.

Скорость нагрева 1 град·мин⁻¹.

1 — Nafion без добавок, 2 — Vulcan XC-72 + Nafion, 3 — терморасширенный графит + Nafion.

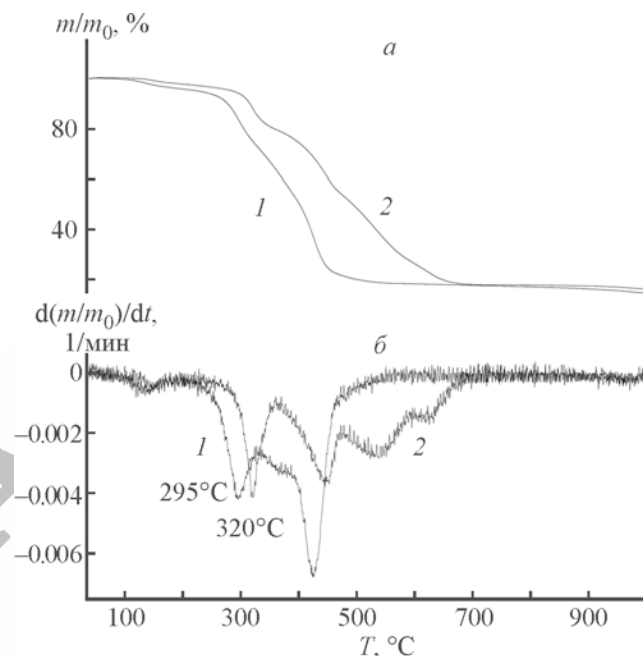


Рис. 4. Термогравиметрические (а) и дифференциально-термогравиметрические (б) кривые образцов углеродного материала различного компонентного состава с платиной.

Скорость нагрева 1 град·мин⁻¹.

1 — Pt/C + Vulcan XC-72 + Nafion, 2 — Pt/C + терморасширенный графит + Nafion.

чений. Но в случае присутствия в образце терморасширенного графита температура деструкции Nafion несколько выше.

Отметим, что ступеньки убыли массы на ТГ-кривых соответствуют содержанию компонентов материала. Это подтверждает вышеприведенные данные, связывающие ту или иную температурную область с деструкцией определенного компонента. Тем не менее в случае композитов терморасширенный графит-Nafion все же происходит некоторое наложение процессов деструкции Nafion и углеродного материала. Об этом свидетельствует завышенная по сравнению с заданным компонентным составом убыль массы. Убыль массы на ТГ-кривой для композита с терморасширенным графитом составляет 32% (рис. 3, а, кривая 3). Учитывая, что композит содержит 20% Nafion, можно сделать вывод об ускоренном окислении терморасширенного графита.

На основе полученных данных можно подтвердить наличие взаимодействия сульфогрупп Nafion с углеродной сажой, так как не только происходит стабилизация сульфогрупп, но и увеличивается реакционная способность углеродной сажи. Можно предположить, что десульфирование в композите происходит с одновременной окислительной деструкцией поверхности

Таблица 1

Температуры, соответствующие максимальной скорости деструкции Nafion и углеродного материала на воздухе для материалов различного состава
Скорость нагрева 1 град·мин⁻¹

Образец	$T_{\max}$, °C	
	Nafion (первый пик)	углерод
Nafion	311	—
Vulcan XC-72	—	596
Терморасширенный графит	—	551 (первый пик) 594 (второй пик)
Vulcan + Nafion	330	502
Терморасширенный графит + Nafion	373	535 (первый пик) 592 (второй пик)
Pt/C + Vulcan XC-72 + Nafion	295	424
Pt/C + терморасширенный графит + Nafion	320	446 (первый пик) 535 (второй пик) 620 (третий пик)
Pt/C + Nafion	285	391

сажи. Аналогичная картина наблюдается для композита, содержащего терморасширенный графит.

Таким образом, можно предположить следующий механизм, описывающий деструкцию исследованных материалов. Существует взаимодействие Nafion с поверхностью углеродного материала, на которой он находится. Образование поверхностных соединений приводит к стабилизации сульфогрупп Nafion, что выражается в положительном сдвиге температуры его десульфирования. В то же время в процессе десульфирования в результате разрыва химических связей нарушается поверхность углеродного материала, что приводит к увеличению его реакционной способности и, следовательно, к сдвигу температуры окисления в низкотемпературную область.

Зависимости пика десульфирования Nafion от его доли в композитах аппроксимируются прямыми с наклоном 0.045 и 0.33 град·%⁻¹ для материала, содержащего и не содержащего терморасширенный графит соответственно (рис. 5). Кроме того, прямая, соответствующая композиту с терморасширенным графитом, лежит в более высокотемпературной области. Это подтверждает вывод о более сильном стабилизирующем влиянии терморасширенного графита на термическую стабильность сульфогрупп в Nafion в присутствии наночастиц платины.

Для ряда образцов различного состава были рассчитаны кинетические характеристики десульфирования Nafion в присутствии углеродной сажи, терморасширенного графита и платины (рис. 6, табл. 2).

При сравнении характеристик образцов (табл. 2) с одинаковым содержанием Nafion и различной углеродной компонентой (Vulcan XC-72 + 20% Nafion, терморасширенный графит + 20% Nafion) видно, что у образца с терморасширенным графитом выше энергия активации десульфирования (173 против 166 кДж·моль⁻¹) и меньше в ~3 раза предэкспоненциальный фактор. Учитывая данные по структурообразованию таких систем, полученных в наших предыдущих работах [13, 21], можно сделать вывод о

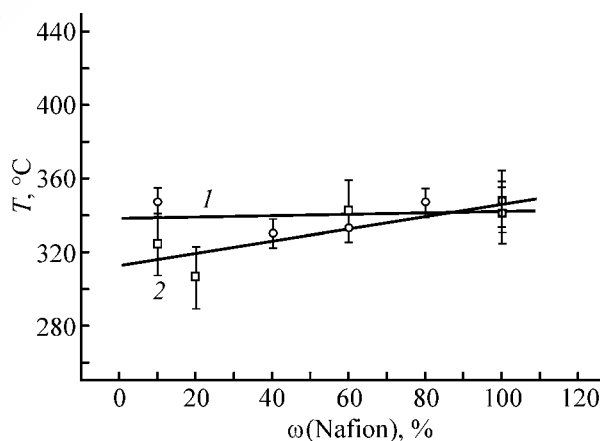


Рис. 5. Температура максимальной скорости десульфирования Nafion в композитах систем Pt/C + Vulcan XC-72 + Nafion (1); Pt/C + терморасширенный графит + Nafion с различной долей Nafion (2).

Отношение Pt/C:терморасширенный графит = 1, температура нагрева 10 град·мин⁻¹, воздух.

Таблица 2

Кинетические характеристики термической деструкции Nafion материалов различного состава
Степень превращения $\alpha = 5\%$

Образец	$T_{\max}$, К, при 5 град·мин ⁻¹	E_a , кДж·моль ⁻¹	$\lg A$ [мин ⁻¹]	$\lg t$ при 80°C [мин]	Коэффициент корреляции R
Nafion	609	176	15.64	10.4	0.983
Vulcan XC-72 + Nafion	645	166	12.34	12.2	0.993
Терморасширенный графит + Nafion	685	173	11.86	13.7	0.996
Pt/C + Vulcan XC-72 + Nafion	586	143	11.95	9.2	0.928
Pt/C + терморасширенный графит + Nafion	617	151	11.92	10.4	0.983

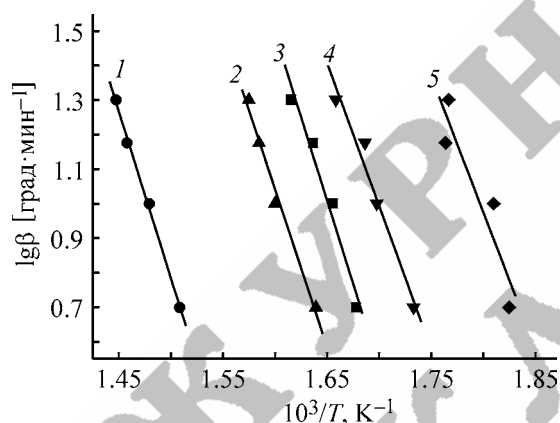


Рис. 6. Кинетические кривые термического десульфирования Nafion на воздухе в материалах различного состава.

1 — терморасширенный графит (80%) + Nafion (20%), 2 — Vulcan XC-72 (80%) + Nafion (20%), 3 — Nafion, 4 — терморасширенный графит (45%) + Vulcan XC-72 (27%) + Pt (18%) + Nafion (10%), 5 — Vulcan XC-72 (72%) + Pt (18%) + Nafion (10%).

том, что в случае терморасширенного графита Nafion сильнее структурно связан с углеродной поверхностью. Это приводит к более сильному взаимодействию сульфогрупп с терморасширенным графитом и их стабилизации. В результате время жизни Nafion ($\lg t$) в образце с терморасширенным графитом при 80°C (обычная температура функционирования электродов) на полтора порядка больше, чем в образце с углеродной сажей. Сравнивая эти образцы с чистым Nafion, можно видеть, что десульфирование чистого Nafion характеризуется близким и несколько более высоким по сравнению с образцом с терморасширенным графитом значением энергии активации (176 и 173 кДж·моль⁻¹ соответственно), но существенно более высоким значением предэкспоненциального

фактора. Это в результате существенно сокращает время жизни чистого Nafion.

Добавление платины приводит к уменьшению энергии активации десульфирования при сохранении предэкспоненциального множителя на уровне, близком к значениям, полученным для образцов без платины. Уменьшение энергии активации свидетельствует о каталитическом действии платины. Следует отметить стабилизирующее действие терморасширенного графита: энергия активации в случае образца, содержащего терморасширенный графит, выше, чем для образца с Vulcan XC-72 (151 и 143 кДж·моль⁻¹ соответственно). Соответственно и время жизни, характеризующее образец с добавкой терморасширенного графита, больше, чем время жизни, характеризующее образец с Vulcan XC-72.

Выводы

В ходе исследования установлено, что термическое десульфирование Nafion в материалах различного состава происходит по-разному: присутствие углеродных материалов (углеродной сажи и терморасширенного графита) увеличивает его термическую стабильность, присутствие платины уменьшает. Термическая стабильность углеродных материалов (углеродной сажи и терморасширенного графита) в композитах с Nafion уменьшается по сравнению с чистыми материалами. Присутствие наночастиц платины в композите оказывает каталитическое влияние на десульфирование Nafion, это выражается в уменьшении энергии активации процесса. При этом в присутствии терморасширенного графита деструкция Nafion происходит медленнее, чем в присутствии углеродной сажи.

Оценка времени жизни композитов различного состава показала, что наиболее термически устойчивым

является композит, содержащий терморасширенный графит, не содержащий платину. Наименьшую термическую устойчивость показал композит на основе углеродной сажи и платины. Время жизни композита, содержащего терморасширенный графит, углеродную сажу и платину, практически равно таковому для чистого Nafion.

Возможный механизм термической деструкции Nafion-углеродных композитов: образование поверхностных соединений Nafion-углерод — приводит к стабилизации сульфогрупп Nafion, что выражается в положительном сдвиге температуры его десульфирования. В процессе десульфирования в результате разрыва химических связей нарушается поверхность углеродного материала, что приводит к увеличению его реакционной способности и, следовательно, к сдвигу температуры окисления в низкотемпературную область.

Практическая значимость полученных результатов состоит в получении возможности управления характеристиками электродного материала посредством введения в его состав функциональной добавки терморасширенного графита, в увеличении термической устойчивости и возможности получения материала с заданными свойствами.

Финансирование работы

Н. В. Глебова выполняла экспериментальные исследования при финансовой поддержке стипендии Президента РФ № СП-2407.2018.1.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Глебова Надежда Викторовна, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4519-0111>

Нечитайлов Андрей Алексеевич, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9895-6822>

Краснова Анна Олеговна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6709-5559>

Список литературы

[1] Sebastián D., Calderón J. C., González-Expósito J. A., Pastor E., Martínez-Huerta M. V., Suelves I., Moliner R., Lázaro M. J. Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the

- electrochemical performance for PEM fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. N 18. P. 9934–9942. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.004>
- [2] Priya Santhi E. L., Himabindu V. Hydrogen production by using composite membrane (Nafion/Al₂O₃) in PEM water electrolysis // *Int. J. Sci. Res.* 2015. V. 4. N 5. P. 1124–1129.
- [3] Hosseini M. G., Rasouli H., Shahryari E., Naji L. Electrochemical behavior of a Nafion-membrane-based solid-state supercapacitor with a graphene oxide-multiwalled carbon nanotube-polypyrrole nanocomposite // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. N 24. P. 44926–44933. <https://doi.org/10.1002/app.44926>
- [4] Sun X., Simonsen S. C., Norby T., Chatzidakis A. Composite membranes for high temperature PEM fuel cells and electrolyzers: A critical review // *Membranes*. 2019. V. 9. P. 83. <https://doi.org/10.3390/membranes9070083>
- [5] Ibrahim A., Hossain O., Chaggar J., Steinberger-Wilckens R., El-Kharouf A. GO-Nafion composite membrane development for enabling intermediate temperature operation of polymer electrolyte fuel cell // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 5526–5534. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.210>
- [6] Rambabu G., Bhat S. D., Figueiredo F. M. L. Carbon nanocomposite membrane electrolytes for direct methanol fuel cells — A concise review // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 1292. <https://doi.org/10.3390/nano9091292>
- [7] Yin C., Xiong B., Liu Q., Li J., Qian L., Zhou Y., He C. Lateral-aligned sulfonated carbon-nanotubes/Nafion composite membranes with high proton conductivity and improved mechanical properties // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 591. P. 117356. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117356>
- [8] Chen R. M., Xu F. Z., Fu K., Zhou J. J., Shi Q., Xue C., Lyu Y. C., Guo B. K., Li G. Enhanced proton conductivity and dimensional stability of proton exchange membrane based on sulfonated poly(arylene ether sulfone) and graphene oxide // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 103. P. 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.036>
- [9] Vinothkannan M., Kim A. R., Kumar G. G., Yoo D. J. Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high temperature and low humidity proton exchange membrane fuel cells // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 7494–7508. <https://doi.org/10.1039/C7RA12768E>
- [10] Matos B., Aricó E., Linardi M., Ferlauto A., Santiago E., Fonseca F. Thermal properties of Nafion-TiO₂ composite electrolytes for PEM fuel cell // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. V. 97. N 2. P. 591–594. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0365-0>
- [11] Cele N. P., Ray S. Effect of multiwalled carbon nanotube loading on the properties of Nafion®

- membranes // *J. Mater. Res.* 2015. V. 30. N 1. P. 66–78. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.304>
- [12] Cele N. P., Ray S. S., Pillai S. K., Ndwandwe M., Nonjola S., Sikhwivhilu L., Mathe M. K. Carbon nanotubes based nafion composite membranes for fuel cell applications // *Fuel Cells*. 2010. V. 10. N 1. P. 64–71. <https://doi.org/10.1002/fuce.200900056>
- [13] Краснова А. О., Глебова Н. В., Жилина Д. В., Нечитайлов А. А. Структурообразование в технологии электродного материала, содержащего наночастицы платины на углеродной саже, протонпроводящий полимер Nafion и терморасширенный графит // *ЖПХ*. 2017. Т. 90. № 3. С. 299–306 [Krasnova A. O., Glebova N. V., Zhilina D. V., Nechitailov A. A. Structuring in the formation technology of electrode material based on nafion proton-conducting polymer and thermally expanded graphite containing platinum nanoparticles on carbon black // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 3. P. 361–368. <https://doi.org/10.1134/S1070427217030065>].
- [14] Пат. РФ. 2581382 (опубл. 2016). Способ получения пористого углеродного материала на основе высококорасщепленного графита.
- [15] Deng Q., Wilkie C. A., Moore R. B., Mauritz K. A. TGA–FTi. r. investigation of the thermal degradation of Nafion® and Nafion®/[silicon oxide]-based nanocomposites // *Polymer*. 1998. V. 39. N 24. P. 5961–5967. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00055-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00055-X)
- [16] Fernandez-Carretero F. J., Compan V., Riande E. Hybrid ion-exchange membranes for fuel cells and separation processes // *J. Power Sources*. 2007. V. 173. P. 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.011>
- [17] Park H. S., Kim Y. J., Hong W. H., Choi Y. S., Lee H. K. Influence of morphology on the transport properties of perfluorosulfonate ionomers/polypyrrole composite membrane // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 2289–2295. <https://doi.org/10.1021/ma047650y>
- [18] Flynn J. H., Wall L. A. A quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.* 1966. V. 4. P. 323–328. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>
- [19] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1965. V. 38. N 11. P. 1881–1886. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
- [20] Dobkowski Z., Rudnick E. Lifetime prediction for polymers via the temperature of initial decomposition // *J. Therm. Anal.* 1997. V. 48. N 6. P. 1393–1400. <https://doi.org/10.1007/BF01983450>
- [21] Нечитайлов А. А., Глебова Н. В., Краснова А. О. Модель структурообразования в системе Pt/C–УНМ–Nafion // *ЖСХ*. 2019. Т. 60. № 9. С. 1567–1579 [Nechitailov A. A., Glebova N. V., Krasnova A. O. Structure formation model in the Pt/C–CNT–Nafion system // *J. Struct. Chem.* 2019. V. 60. N 9. P. 1507–1519. <https://doi.org/10.1134/S0022476619090166>].

СПОНТАННАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ КОНВЕКЦИЯ И СКОРОСТЬ ЭКСТРАКЦИИ (РЕЭКСТРАКЦИИ) В СИСТЕМАХ С ТРИБУТИЛФОСФАТОМ И ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

© Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина*

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
им. Д. И. Менделеева,
301665, Тульская обл., г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8
* E-mail: Elena-Golubina@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2019 г.

После доработки 27 декабря 2019 г.

Принята к публикации 17 февраля 2020 г.

Экстракция редкоземельных элементов растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты или трибутилфосфата в гептане (толуоле или тетрахлорметане) сопровождается возникновением и развитием спонтанной поверхностной конвекции. Спонтанная поверхностная конвекция проявляется в виде осцилляции межфазной поверхности, но может приводить и к ее разрыву. Представлены данные по спектральному составу спонтанной поверхностной конвекции в системах с трибутилфосфатом и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой. Более интенсивное движение элементов жидкости наблюдается в системах с гептаном. Модуль поверхностной скорости движения элементов жидкости в системах с трибутилфосфатом выше, чем в системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой. Показано, что локальное колебательное воздействие в межфазном слое на резонансной частоте приводит к увеличению скорости экстракции.

Ключевые слова: жидкостная экстракция; редкоземельные элементы; спонтанная поверхностная конвекция; межфазный слой; частота колебаний; эмульгирование

DOI: 10.31857/S0044461820070117

Жидкостная экстракция сопровождается спонтанной поверхностной конвекцией [1–3], представляющей собой спонтанное движение в области динамического межфазного слоя гетерогенной жидкостной системы, состоящей из двух несмешивающихся или частично смешивающихся жидкостей. Спонтанная поверхностная конвекция в зависимости от перепада концентраций распределяемого вещества в фазах может проявляться в виде сложного колебательного движения межфазной поверхности, если перепад концентраций невысок, или сопровождаться нарушением сплошности межфазной поверхности, если перепад

концентраций значителен. Спонтанная поверхностная конвекция приводит к повышению скорости экстракции. Поэтому основное внимание исследователей обращено на изучение межфазного массообмена в режиме спонтанной поверхностной конвекции [4–7]. В этом случае важно знать направление и скорость движения элементов жидкостей в межфазном слое и его окрестностях.

Работ, направленных на изучение закономерностей спонтанной поверхностной конвекции, значительно меньше. Возникновение и развитие спонтанной поверхностной конвекции при экстракции

редкоземельных элементов растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты описано в работе [8]. Зависимости интенсивности спонтанной поверхностной конвекции от условий проведения процесса представлены в [9].

В обзоре [10] отмечено, что спонтанная поверхностная конвекция нередко возникает лишь в одном направлении массопереноса, при этом скорость массопередачи значительно увеличивается. Повышение скорости экстракции может произойти в результате увеличения как коэффициента массопередачи, так и величины межфазной поверхности.

Изучение экстракции в режиме спонтанной поверхностной конвекции важно как для понимания механизма межфазного массообмена, так и в плане аппаратного оформления процесса. Возможность использования спонтанной поверхностной конвекции для снижения энергозатрат на процесс экстракции рассматривается в публикациях [1–3, 10].

Целью настоящей работы являлось изучение спектрального состава спонтанной поверхностной конвекции и ее интенсивности в экстракционных системах с трибутилфосфатом или ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и подтверждение повышения скорости экстракции (реэкстракции) путем локального колебательного воздействия в межфазном слое на частоте с максимальной интенсивностью спонтанной поверхностной конвекции.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись гетерогенные системы: а) органическая жидкость, не смешивающаяся с водой (далее разбавитель), в которую предварительно экстрагировали азотную кислоту из водного раствора известной концентрации; б) водный раствор LnCl_3 [Er(III), Yb(III), Pr(III), Nd(III)]/0.05 М раствор экстракционного реагента в разбавителе (толуол, гептан, тетрахлорметан). Разбавители и хлориды редкоземельных элементов, используемые в работе, имели квалификацию х.ч. В качестве экстракционных реагентов использовали ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту и трибутилфосфат. Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота очищена по обычной методике [11]. Трибутилфосфат имел квалификацию «чистый». Содержание дибутилфосфорной кислоты в трибутилфосфате составляло $25 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Концентрацию азотной кислоты в экстракте определяли потенциометрически.

Метод определения спектрального состава спонтанной поверхностной конвекции отработан на системах жидкость/жидкость, свободных от межфазных образований [12]. Установка включает звукоизоли-

рованную камеру, стеклянную ячейку в виде чашки Петри диаметром 110 мм с исследуемой системой и датчик, изготовленный на основе высокочувствительной пьезокерамической головки, к которой прикреплена стеклянная нить ($\varnothing 0.05 \text{ см}$, длиной 7 см) с загнутым под прямым углом концом длиной 0.5 см. Датчик подключали коаксиальным кабелем к селективному микровольтметру (В6-9), на выходе которого сигнал разделяли: одну часть подавали на запоминающий осциллограф (С8-13), другую — на частотомер. Интенсивность спонтанной поверхностной конвекции оценивали величиной сигнала, регистрируемого осциллографом.

Определение модуля поверхностной скорости движения частиц жидкости проводили по методике, подробно описанной в [9]. Раствор наливали в ячейку в таком объеме, чтобы высота нижнего слоя составляла 8 мм. Далее аккуратно приливали раствор, не смешивающийся с первым в объеме, чтобы образовать слой толщиной 4 мм. В ходе опыта с помощью цифровой фото-видеокамеры регистрировали микроизображения межфазной поверхности, используя для этого микроскоп. Трассерами, позволяющими проследить за перемещениями частиц жидкости, являлись «невесомые» пылинки, размер которых меньше 0.1 мм, — частицы фильтровальной бумаги.

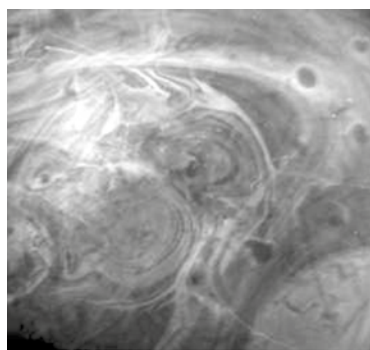
При измерении перемещений трассера, а следовательно, и частиц жидкости микроскоп был сфокусирован на межфазную поверхность. При покадровой развертке видеоизображения с помощью специальной компьютерной программы, входящей в программное обеспечение цифровой видеокамеры, следили за перемещением нескольких трассеров, выбранных в разных точках межфазной поверхности. Величину перемещения усредняли и, зная частоту смены кадров (30 кадров/с), рассчитывали скорость движения элемента жидкости. Для проверки воспроизводимости результатов экспериментов наблюдения проводили за трассерами, находящимися в начале наблюдений примерно в тех же точках в межфазном слое [9].

Методика исследования кинетики экстракции редкоземельных элементов в поле колебаний описана в [13].

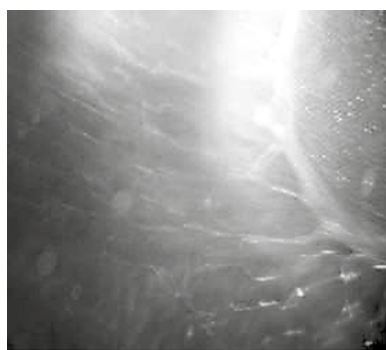
Статистическая обработка экспериментальных данных показала их воспроизводимость. Ошибка эксперимента не превышала 15%.

Обсуждения результатов

Анализ фотографических изображений динамического межфазного слоя показывает, что при низких концентрациях азотной кислоты в экстракте наблюдается осцилляторное движение межфазной поверхно-



а



б

Рис. 1. Фотографические изображения динамического межфазного слоя при рекстракции азотной кислоты в системе с толуолом в качестве разбавителя.

сти без нарушения ее сплошности (рис. 1, а), которое может быть представлено суммой гармоник. При более высоких концентрациях азотной кислоты в системе наблюдаются эрупции в виде интенсивных выбросов частиц водной фазы в органическую (рис. 1, б), приводящие к помутнению органической фазы, свидетельствующему о спонтанном эмульгировании.

Система значительно усложняется, если в нее вводится экстракционный реагент и соль редкоземельного элемента.

Экстракция редкоземельных элементов растворами трибутилфосфата протекает по сольватному механизму; образуется сольват вида $\text{LnCl}_3 \cdot 3(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$, при этом каких-либо межфазных образований не происходит.

Механизм экстракции редкоземельных элементов растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты состоит в протекании химических реакций между катионом редкоземельного элемента и молекулами экстракционного реагента с образованием средней соли ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, способной накапливаться в межфазной области. Дальнейшее взаимодействие средней и, возможно, основной соли ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой приводит к образованию кислых солей, растворимых в органической растворе, содержащем свободную ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту.

Возникновение и развитие спонтанной поверхностной конвекции в системах с экстракционным реагентом и солью редкоземельного элемента связано с наличием локальных градиентов межфазного натяжения, неизбежно возникающих при приведении в контакт водной и органической фаз. Как видно (табл. 1, 2), наиболее интенсивная спонтанная поверхностная конвекция наблюдается в системе с гептаном в качестве разбавителя.

В системах с толуолом спонтанная поверхностная конвекция менее заметна. В этом же ряду разбавителей изменяется и величина межфазного натяжения. Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота и в меньшей степени трибутилфосфат поверхностно-активны [14]. Введение их в систему приводит к уменьшению градиентов межфазного натяжения и, как следствие, интенсивности спонтанной поверхностной конвекции; уменьшается и модуль поверхностной скорости движения частиц жидкости в межфазном слое (табл. 3). Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, адсорбируясь на межфазной поверхности, формирует слои с определенной вязкоэластичностью, негативно влияющей на периодическое расширение и сжатие поверхности, что приводит к уменьшению интенсивности спонтанной поверхностной конвекции. При введении в систему ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты изменяется структура потока жидкости под межфазной поверхностью, что ведет к увеличению энергии диссипации за счет сил вязкого трения, затуханию колебаний поверхности. Трибутилфосфат имеет высокий дипольный момент (3.07–3.2 Д, * 3.1 [15]) и обладает меньшей адсорбционной способностью, чем ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (дипольный момент 2.74 Д [15]), поэтому его введение в экстракционную систему приводит к менее заметным изменениям в спектральном составе спектральной поверхностной конвекции (табл. 1, 2). Димер ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, аналогично фосфиновым кислотам в неполярных растворителях [16], может иметь более высокое значение дипольного момента. Но в переходном слое экстракционной системы доля димера ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты будет пренебре-

* Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 413 с.

Таблица 1
Спектральный состав спонтанной поверхностной конвекции

Частота, кГц	Интенсивность спонтанной по- верхностной конвекции, усл. ед.	Частота, кГц	Интенсивность спонтанной по- верхностной конвекции, усл. ед.	Частота, кГц	Интенсивность спонтанной по- верхностной конвекции, усл. ед.	Частота, кГц	Интенсивность спонтанной по- верхностной конвекции, усл. ед.
разбавитель/вода [9]		H ₂ O–0.5 М раствор трибутилфосфата в разбавителе		0.01 М LnCl ₃ –H ₂ O–0.5 М рас- твор трибутилфосфата в разбавителе		0.1 М LnCl ₃ –H ₂ O–0.5 М рас- твор трибутилфосфата в разбавителе	
Разбавитель — толуол							
4.97	~3.0	4.90	~2.7	4.90	~2.3	4.85	~0.8
5.95	~5.0	5.80	~4.8	5.80	~4.5	5.70	~1.3
7.55	~3.0	7.30	~2.5	7.20	~1.6	7.05	~0.7
8.70	~3.0	8.60	~2.5	8.50	~2.2	8.30	~0.7
10.50	~2.0	10.50	~2.0	10.50	~1.5	10.50	~0.6
Разбавитель — гептан							
6.15	~6.0	5.95	~4.0	5.90	~5.7	5.70	~1.8
7.40	~15.0	6.80	~8.0	6.70	~8.0	6.60	~3.2
8.80	~6.0	8.50	~4.0	8.10	~5.0	7.80	~1.7
9.00	~6.0	8.70	~4.0	8.50	~5.0	8.20	~2.2
11.90	~6.0	11.0	~4.0	11.40	~5.0	11.30	~2.2
Разбавитель — тетрахлорметан							
5.60	~6.0	5.50	~5.0	5.50	~3.5	5.45	~1.5
6.70	~6.0	6.30	~5.5	6.10	~4.3	5.90	~2.7
7.80	~6.0	7.70	~4.5	7.70	~3.3	7.60	~3.3
8.60	~3.0	8.50	~2.0	8.80	~0.9	8.50	~0.5
10.95	~3.0	10.85	~2.0	10.80	~0.9	10.75	~0.5

жимо малой. Связь между поверхностными свойствами и затуханием волн рассмотрена В. Г. Левичем.*

В процессе экстракции редкоземельных элементов растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты образуется ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида, также обладающий некоторой поверхностной активностью. В спектральном составе спонтанной поверхностной конвекции преобладают более низкие частоты колебаний, что свидетельствует об изменении межфазного натяжения вследствие конкурентной адсорбции экстракционного реагента и ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида. При низкой концентрации извлекаемого элемента интенсивность спонтанной поверхностной конвекции велика. Это связано с отсутствием накопления межфазных образований ввиду седиментации частиц, образуемых ди-(2-этилгексил)фосфатом лантаноида.

* Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Гос. изд-во физ.-хим. лит., 1959. С. 595.

При высоких концентрациях редкоземельных элементов интенсивность спонтанной поверхностной конвекции резко снижается вследствие формирования конденсационной структуры в межфазном слое [17]. Уменьшается также и модуль поверхностной скорости движения частиц жидкости в межфазном слое (табл. 3).

Интенсивность спонтанной поверхностной конвекции зависит от природы экстрагируемого элемента. В случае экстракции редкоземельных элементов иттриевой подгруппы интенсивность спонтанной поверхностной конвекции ниже, чем при экстракции редкоземельных элементов цериевой подгруппы (табл. 3), что подтверждает различие структур, формирующихся в межфазном слое.

Как и следовало ожидать, при высокой концентрации кислоты в экстракте модуль поверхностной скорости больше, однако зависимость нелинейная. Это связано с тем, что при высокой концентрации кислоты в экстракте наряду со спонтанной поверхностной

Таблица 2
Спектральный состав спонтанной поверхностной конвекции

Частота, кГц	Интенсивность спонтанной поверхностной конвекции, усл. ед.	Частота, кГц	Интенсивность спонтанной поверхностной конвекции, усл. ед.	Частота, кГц	Интенсивность спонтанной поверхностной конвекции, усл. ед.
H ₂ O–0.05 М раствор ди-(2-этилгексил)- фосфорной кислоты в разбавителе		0.01 М LnCl ₃ –H ₂ O–0.05 М раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в разбавителе		0.1 М LnCl ₃ –H ₂ O–0.05 М раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в разбавителе	
Разбавитель — толуол					
4.80	~2.0	4.80	~2.5	4.60	~1.0
5.40	~4.0	4.90	~5.0	4.80	~1.5
7.12	~1.5	7.00	~1.8	6.80	~0.8
8.20	~2.0	8.10	~2.5	7.80	~0.8
10.1	~1.5	10.0	~1.7	9.70	~0.7
Разбавитель — гептан					
5.95	~4.0	5.90	~6.0	5.70	~2.0
6.80	~8.0	6.70	~10.0	6.60	~4.0
8.50	~4.0	8.10	~7.0	7.80	~2.0
8.70	~4.0	8.50	~7.0	8.20	~2.5
11.0	~4.0	11.40	~7.0	11.30	~2.5
Разбавитель — тетрахлорметан					
5.40	~4.0	5.40	~4.0	5.30	~1.5
6.40	~5.0	6.20	~5.0	5.80	~3.0
7.60	~4.0	7.50	~4.0	7.40	~4.0
8.40	~1.0	8.40	~1.0	8.40	~0.8
10.70	~1.0	10.70	~1.0	10.70	~0.8

конвекцией наблюдается и частичное спонтанное эмульгирование, обуславливающее помутнение органической фазы.

Временная зависимость модуля поверхностной скорости течения жидкости при рекстракции азотной кислоты представлена на рис. 2.

Определение спектрального состава спонтанной поверхностной конвекции позволило выявить часто-

ты, на которых интенсивность осцилляций максимальна. Если в систему на данной частоте подводить извне дополнительную энергию, то энергия, поглощаемая системой, вызывая изменения гидродинамической обстановки в динамическом межфазном слое и прилегающих слоях, приводит к интенсификации процесса экстракции редкоземельных элементов. Представленные на рис. 3 зависимости подтверждают

Таблица 3

Влияние природы экстрагента и редкоземельного элемента на модуль поверхностной скорости движения частиц жидкостей

t, c	Модуль поверхностной скорости $v \cdot 10^2, m \cdot c^{-1}$				
	H ₂ O–0.1 М трибутилфосфат в гептане	0.1 М LnCl ₃ /0.1 М трибутилфосфат в гептане	H ₂ O–0.05 М ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота в гептане	0.1 М PrCl ₃ –H ₂ O/0.05 М ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота в гептане	0.1 М ErCl ₃ –H ₂ O/0.05 М ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота в гептане
50	1.83 ± 0.05	1.61 ± 0.05	0.93 ± 0.05	0.52 ± 0.03	0.08 ± 0.006
100	1.54 ± 0.05	1.22 ± 0.06	0.62 ± 0.03	0.12 ± 0.02	0.05 ± 0.005
600	1.27 ± 0.03	0.91 ± 0.04	0.45 ± 0.02	0.08 ± 0.01	0.02 ± 0.003

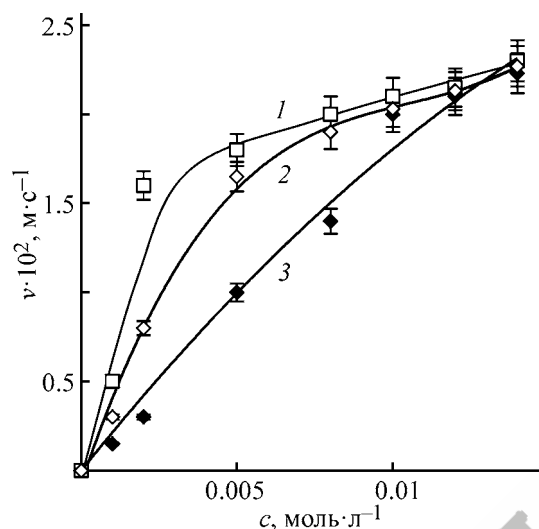


Рис. 2. Зависимость модуля поверхностной скорости движения частиц жидкости в межфазном слое системы толуол, HNO_3 –вода от концентрации азотной кислоты в экстракте при времени: 100 (1), 200 (2) и 300 с (3).

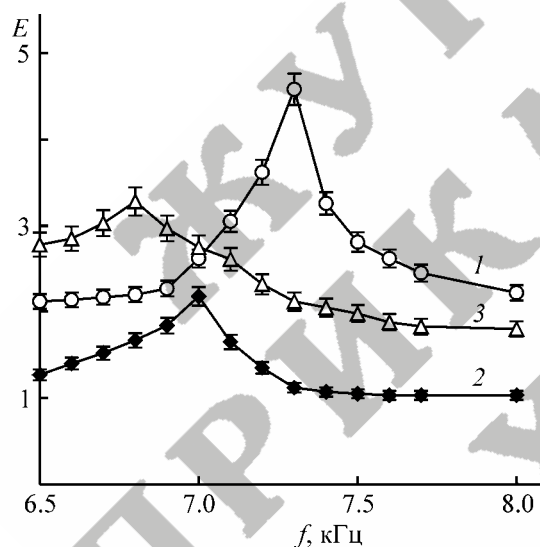


Рис. 3. Зависимость коэффициента ускорения экстракции от частоты колебаний в системах $6 \cdot 10^{-3}$ М HNO_3 в гептане–вода (1), 0.05 М водный раствор Er(III) , pH 2.4–0.5 М раствор трибутилфосфата в гептане (2), 0.01 М водный раствор Er(III) , pH 5.3–0.05 М раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в гептане (3).

сделанное предположение о повышении скорости процесса экстракции (резэкстракции) и полностью согласуются с данными по спектральному составу механических (звуковых) колебаний на границе раздела фаз.

Величина коэффициента ускорения экстракции (E) при колебательном воздействии экстремально зависит от частоты колебаний, подтверждая «резонансный» механизм наблюдаемого изменения.

Выводы

Как при резэкстракции азотной кислоты, так и при экстракции редкоземельных элементов растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты или трибутилфосфатом возникает и развивается спонтанная поверхностная конвекция. В системах с редкоземельными элементами спонтанная поверхностная конвекция наблюдается при более низких частотах и меньшей интенсивности ввиду поверхностной активности экстракционных реагентов и формирования межфазных образований, чем при резэкстракции азотной кислоты. В системах с редкоземельными элементами и гептаном в качестве разбавителя экстракционного реагента интенсивность спонтанной поверхностной конвекции выше, чем в системах с толуолом и тетрахлорметаном, так как выше градиент межфазного натяжения. Для одного и того же растворителя экстракционного реагента интенсивность спонтанной поверхностной конвекции более выражена в системах с элементами цериевой подгруппы, чем иттриевой, что обусловлено различием структур, формирующихся в межфазном слое. Механическое воздействие на систему на частотах проявления спонтанной поверхностной конвекции приводит к повышению скорости процесса экстракции (резэкстракции) на частотах проявления спонтанной поверхностной конвекции максимальной интенсивности.

Благодарности

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 19-03-00194 и грантом Правительства Тульской области ДС/160 от 27.11.2019 г.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Сведения об авторах

Кизим Николай Федорович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2109-2672>

Голубина Елена Николаевна, д.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1024-1687>

Список литературы

- [1] Shevchenko E. A., Mitra S., Ermakov S. A., Titov A. G., Ermakov A. A., Pattader P. Joint mass transfer of two components associated with the spontaneous interfacial convection in the liquid-liquid extraction system //

- Chem. Eng. Sci. 2019. V. 195. P. 301–311. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.09.018>
- [2] Golubina E., Kizim N., Alekseeva N. Intensification of the extraction of rare earth elements at the local mechanical vibration in the interfacial layer. // Chem. Eng. & Processing: Process Intensification. 2018. V. 132. N 10. P. 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.08.019>
- [3] Мостов Л. А., Ермаков С. А., Ермаков А. А., Артамонова Н. А. Кинетика массопереноса иода в условиях самопроизвольной межфазной конвекции через плоскую границу раздела фаз // ЖПХ. 2011. Т. 87. № 12. С. 1968–1971 [Mostov L. A., Ermakov S. A., Ermakov A. A., Artamonova N. A. Kinetics of iodine mass transfer under the conditions of spontaneous interfacial convection through a planar phase boundary // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 12. P. 2051–2054. <https://doi.org/10.1134/S1070427211120068>]
- [4] Каминский В. А., Дильман В. В. Неустойчивость Рэлея в процессах испарения // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 3. С. 558–562 [Kaminskiĭ V. A., Dilman V. V. Rayleigh instability in evaporation process // Russ. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 78. N 3. P. 467–471].
- [5] Тарасов В. В., Коваленко Н. Ф., Щербакowa Г. С., Дунсян Ч. Линейное и радиальное течения Марангони поверхностно-активных веществ // Теорет. основы хим. технологии. 2006. Т. 40. № 2. С. 124–129 [Tarasov V. V., Kovalenko N. F., Shcherbakova G. S., Zhang D. Linear radial Marangoni flows of surfactants // Theoret. Foundations Chem. Eng. 2006. V. 40. N 2. P. 111–115. <https://doi.org/10.1134/S0040579506020023>].
- [6] Kovalchuk N. M., Vollhardt D. Spontaneous nonlinear oscillation produced by alcohol transfer through water / alkane interface: An experimental study // Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Asp. 2006. V. 291. N 1–3. P. 101–109. <https://doi.org/10.1021/jp054452f>
- [7] Li D., Chen M., Zhao S., Zeng A. Entropy generation analysis of Rayleigh convection in gas–liquid mass transfer process // Chem. Eng. Res. Design. 2018. V. 134. P. 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.04.011>
- [8] Дупал А. Я., Тарасов В. В., Ягодин Г. А., Арутюнян В. А. Самопроизвольная поверхностная конвекция при экстракции лантаноидов ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 2. С. 355–358.
- [9] Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н. Интенсивность спонтанной поверхностной конвекции в системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 7. С. 1384–1390 [Kizim N. F., Golubina E. N. The intensity of spontaneous surface convection in di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid systems // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. N 7. P. 1230–1235. <https://doi.org/10.1134/S0036024409070334>].
- [10] You Xue-Yi, Zhang Le-Dao, Zheng Jing-Ru. Marangoni instability of immiscible liquid–liquid stratified flow with a planar interface in the presence of interfacial mass transfer. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2014. V. 45. P. 772–779. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.007>
- [11] McDowell W. J., Perdue P. T., Case G. N. Purification of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 2127–2129. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80486-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80486-1)
- [12] Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н. Среднечастотное волновое движение жидкостей при спонтанной поверхностной конвекции // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 12. С. 2286–2290 [Kizim N. F., Golubina E. N. Medium-frequency wave motion of liquids during spontaneous surface convection // Russ. J. Phys. Chem. A. 2003. V. 77. N 12. P. 2064–2067].
- [13] Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н. Влияние внешних факторов на повышение скорости экстракции при колебательном воздействии на динамический межфазный слой // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 5. С. 734–739 [Kizim N. F., Golubina E. N. Effect of external factors on the increase in the extraction rate in a vibration treatment on the dynamic interfacial layer // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 5. P. 680–686. <https://doi.org/10.1134/S1070427213050121>].
- [14] Vandegrift G. F., Horwitz E. P. The mechanism of interfacial mass transfer of calcium in the system: di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in dodecane–dilute nitric acid // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. N 8. P. 1425–1428. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(77\)80310-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(77)80310-2)
- [15] Gajda B., Bogacki M. B. The effect of tributyl phosphate on the extraction of nickel(II) and cobalt(II) ions with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // Physicochem. Problems Mineral Processing. 2007. V. 41. N 1. P. 145–152.
- [16] Walmsley J. A. Self-association of phosphinic acids in nonpolar solvents. The origin of the apparent dipole moment in symmetric dimers // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 1226–1231. <https://doi.org/10.1021/j150650a042>
- [17] Голубина Е. Н., Кизим Н. Ф., Чекмарев А. М. Состояние динамического межфазного слоя экстракционной системы и коэффициент затухания поверхностных волн // ДАН. 2013. Т. 449. № 5. С. 539–542 [Golubina E. N., Kizim N. F., Chekmarev A. M. State of the dynamic interfacial layer of an extraction system and the attenuation coefficient of surface waves // Doklady Phys. Chem. 2013. V. 449. Part 2. P. 71–74. <https://doi.org/10.1134/S0012501613040052>].

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА АРОМАТИЧЕСКИХ МАСЕЛ-МЯГЧИТЕЛЕЙ ОТ КАНЦЕРОГЕННЫХ ПОЛИЦИКЛОАРЕНОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И СМЕШАННЫМ ЭКСТРАГЕНТОМ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН–ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

© А. А. Гайле¹, В. Н. Клементьев¹, А. А. Щепалов², А. Р. Воробьева¹

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

² АО «Управляющая компания «Оргхим», 603950, г. Нижний Новгород, ул. Белинского, д. 55а
E-mail: gaileaa@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 ноября 2019 г.

После доработки 13 марта 2020 г.

Принята к публикации 15 апреля 2020 г.

Приведены сравнительные экспериментальные данные четырехступенчатой противоточной экстракционной очистки смеси нафтенового вакуумного газойля и остаточного экстракта диметилсульфоксидом и смесью N-метилпирролидона с этиленгликолем состава 90:10 мас%. Смешанный экстрагент на основе N-метилпирролидона обеспечивает более глубокую очистку ароматического масла-мягчителя от восьми канцерогенных полициклоаренов, в том числе от бензо(а)пирена, при меньшем отношении к сырью по сравнению с диметилсульфоксидом.

Ключевые слова: ароматическое масло-мягчитель; экстракция; канцерогенные полициклоарены; диметилсульфоксид; смесь N-метилпирролидона с этиленгликолем

DOI: 10.31857/S0044461820070129

По результатам исследований, проведенных в Москве, до 60% загрязняющих и опасных для здоровья веществ выбрасывается в воздух с истертой в мелкую пыль резиной автопокрышек [1]. В соответствии с экологическими требованиями Евросоюза, вступившими в силу 1 января 2010 г., все шины должны производиться с использованием нефтяных масел-мягчителей, содержащих не более 3 мас% экстракта полиароматических углеводородов (ПАУ), не более 10 мг·кг⁻¹ суммы восьми канцерогенных ПАУ, в том числе не более 1 мг·кг⁻¹ наиболее канцерогенного бензо(а)пирена.* Из-за износа протектора шин каждый автомобиль вносит в окружающую среду около 200 г/год нефтепродуктов, в основном полиароматических углеводородов [2, 3].

Ассоциация Европейской резиновой промышленности (BLIC) и Европейская секция Международного

института синтетической резиновой продукции (IISPR) в результате выполнения программы по замене DAE (дистиллятный ароматический экстракт) и RAE (остаточный ароматический экстракт) пришли к заключению, что только масла MES (умеренно очищенный экстракт), NAP (нафтеновое масло), а также TDAE (очищенный дистиллятный ароматический экстракт) и TRAE (очищенный остаточный ароматический экстракт) удовлетворяют требованиям по безопасности окружающей среды [4]. Однако масла MES и NAP характеризуются недостаточной совместимостью с резиновыми смесями ввиду низкого содержания аренов и негативно влияют на прочностные свойства резин. Масла-мягчители TDAE и TRAE получают вторичной обработкой ароматических экстрактов экстрагентами, селективно растворяющими полициклоарены (ПЦА).

Получение экологически безопасных масел-мягчителей каучука и резины, применяемые и предложенные для их экстракционной очистки от канце-

* Directive 2005/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2005.

рогенных соединений селективные растворители рассмотрены в обзорах [5, 6]. Биохимический холдинг «Оргхим» производит ароматические масла-мягчители марки NORMAN экстракционной очисткой смеси дистиллятных и остаточных экстрактов диметилсульфоксидом (ДМСО) [7, 8].

В качестве селективного растворителя для производства неканцерогенных пластификаторов запатентован также пропиленкарбонат [9, 10]. При сравнительном исследовании эффективности диметилсульфоксида и пропиленкарбоната установлено, что диметилсульфоксид обеспечивает более глубокую очистку остаточного экстракта от канцерогенных углеводородов [11]. При этом допустимое содержание воды в диметилсульфоксиде не должно превышать 2 мас%, а в пропиленкарбонате — 5 мас%: при большем содержании воды трудно добиться выполнения экологических требований к маслам-мягчителям [12].

Недостаток как диметилсульфоксида, так и пропиленкарбоната — сравнительно невысокая растворяющая способность по отношению к полициклоаренам, вследствие чего процесс экстракции приходится проводить при повышенных массовых соотношениях растворитель:сырье [(2–4):1 для диметилсульфоксида] и температуре до 120°C [8]. Другой недостаток этих растворителей — невысокая термическая стабильность: температура начала разложения диметилсульфоксида 140°C, что осложняет его регенерацию ректификацией. Так, в процессе, разработанном во французском институте нефти (Institut Français du Pétrole) [13] с применением диметилсульфоксида для выделения экстракцией бензола и его гомологов из катализата риформинга, регенерация экстрагента проводится не ректификацией, а более сложным способом реэкстракции аренов из экстрактной фазы бутан-пентановой фракцией. Еще менее термически стабилен пропиленкарбонат, что в сочетании с его повышенной температурой кипения (241.7°C при 760 мм рт. ст.) приведет к еще большим проблемам при регенерации ректификацией [11].

В качестве экстрагента при получении пластификаторов предложено также использовать раствор ацетанилида в диметилформамиде или диметилсульфоксиде при концентрации ацетанилида 40–50 мас% [14]. Однако недостатки ацетанилида — очень высокие температуры плавления и кипения — соответственно 114.3 и 304°C, что осложняет его применение и регенерацию.

Еще один способ получения пластификаторов основан на использовании в качестве экстрагента канцерогенных аренов N-метилпирролидона с 2 мас%

воды при массовом отношении к сырью (0.8–1.2):1 и температуре 35–50°C [15]. Однако в описании этого изобретения не указан выход рафинатов, который при содержании воды 2 мас% и использовании ароматического сырья может быть низким. Повышение содержания воды в N-метилпирролидоне может привести к гидролизу продукта окисления — N-метилсукцинимиды с образованием янтарной кислоты, вызывающей сильную коррозию оборудования. С этой проблемой столкнулись на российских нефтеперерабатывающих заводах на установках селективной очистки масел при замене фенола и фурфурола на N-метилпирролидон с 1–2 мас% воды.

Цель работы — сравнение эффективности применяемого в промышленности для производства экологически чистых масел-мягчителей экстрагента — диметилсульфоксида и предлагаемой смеси N-метилпирролидона с этиленгликолем, добавление которого для образования гетерогенной системы с ароматическим сырьем вместо добавления воды не должно сопровождаться коррозией оборудования.

Экспериментальная часть

В данной работе вместо обводненного N-метилпирролидона использована смесь N-метилпирролидона с этиленгликолем, добавление которого приводит к образованию гетерогенной системы с ароматическим сырьем и к увеличению выхода рафината — очищенного от канцерогенов масла-мягчителя.

Для снижения вязкости системы и повышения выхода рафината по отношению к сырью добавляли прямгонную бензиновую фракцию, фракционный состав которой представлен в табл. 1.

Физико-химические свойства смеси нафтенного вакуумного газойля и остаточного экстракта, используемой в качестве сырья для получения ароматического масла-мягчителя на заводе Биохимического холдинга «Оргхим», приведены в табл. 2, содержание канцерогенных полициклоаренов — в табл. 3.

Определение свойств и состава сырья и полученных в результате экстракционной очистки рафинатов проводили по стандартным методикам:

— кинематическая вязкость — ГОСТ 33–2000 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости»;

— плотность — ГОСТ 3900–85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности»;

— показатель преломления — ГОСТ 18992.2–73 «Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления»;

Таблица 1

Фракционный состав прямогонной бензиновой фракции

% отгона	Температура, °C
н.к.	64
10	75
20	81
30	86
40	90
50	94
60	100
70	106
80	115
90	128
к.к. (96)	150

— содержание экстракта полициклоаренов — IP 346/92 «Determination of PAC in lubricants»;

— содержание серы — ASTM D 4294 «Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry»;

— анилиновая точка — ASTM D 6114 «Standard Specification for Asphalt-Rubber Binder»;

— содержание ароматических колец, нафтеновых и парафиновых цепей — ASTM D2140-08(2017) «Standard Practice for Calculating Carbon-Type Composition of Insulating Oils of Petroleum Origin»;

— вязкостно-весовая константа — ASTM D2140-08(2017) «Standard Practice for Calculating Carbon-Type Composition of Insulating Oils of Petroleum Origin»;

— содержание канцерогенных полиароматических углеводородов — EN 16143/2013 «Нефтепродукты. Определение содержания бензо(а)пирена и некоторых полициклических ароматических углеводородов в маслах-наполнителях — Метод с применением двойной очистки методом жидкостной хроматографии и последующего анализа с применением хромато-масс-спектрометрии – ГХ/МС».

Экстракционную очистку сырья проводили в системе четырех термостатированных делительных воронок по классической схеме, моделирующей процесс четырехступенчатой противоточной экстракции [16]. Температура процесса экстракции во всех опытах 45°C, массовое соотношение бензиновой фракции и сырья 0.4:1.

Таблица 2

Физико-химические показатели сырья и рафинатов, полученных при четырехступенчатой противоточной экстракции диметилсульфоксидом (ДМСО) и смешанным экстрагентом N-метилпирролидон–этиленгликоль (N-МП–ЭГ) состава 90:10 мас%

Показатель	Сырье	Рафинат при массовом соотношении		
		ДМСО:сырье = 1:1	N-МП–ЭГ:сырье	
			0.97:1	0.68:1
Выход рафината, мас%	100	92.0 ± 0.1	84.0 ± 0.1	86.9 ± 0.1
Плотность при 20°C, кг·м ⁻³	964.0	961.2	951.6	953.6
Кинематическая вязкость, мм ² ·с ⁻¹ :				
40°C	618.7	513.9	209.7	334.4
100°C	24.1	22.7	14.7	18.3
Показатель преломления n_D^{20}	1.5400	1.5395	1.5250	1.5311
n_D^{50}	1.5280	1.5275	1.5130	1.5191
Содержание серы, мас%	—	3.80 ± 0.01	3.20 ± 0.01	3.61 ± 0.01
Содержание экстракта ПЦА, мас%	7.5 ± 0.4	5.5 ± 0.4	2.7 ± 0.4	4.1 ± 0.4
Анилиновая точка, °C	—	62.8	74.7	68.0
Вязкостно-весовая константа	0.912	0.909	0.904	0.902
Содержание атомов углерода, %:				
ароматических колец СА	31.0	31.4	23.4	27.1
нафтеновых колец CN	31.7	29.7	43.5	34.8
парафиновых цепей CP	37.3	38.9	33.3	38.1

Таблица 3

Содержание канцерогенных полиароматических углеводородов в сырье и рафинатах четырехступенчатой противоточной экстракции диметилсульфоксидом и смешанным экстрагентом N-метилпирролидон–этиленгликоль состава 90:10 мас%

Показатель	Содержание, мг·кг ⁻¹			
	сырье	рафинат при массовом соотношении		
		ДМСО: сырье = 1:1	N-МП–ЭГ:сырье	
			0.97:1	0.68:1
Бензо(а)пирен	2.9 ± 0.2	0.26 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.15 ± 0.02
Бензо(а)антрацен	1.0 ± 0.1	0.54 ± 0.02	0.17 ± 0.02	0.29 ± 0.02
Хризен	12.0 ± 0.5	0.51 ± 0.02	0.18 ± 0.02	0.55 ± 0.02
Бензо(б)флуорантен	4.4 ± 0.2	0.46 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.36 ± 0.02
Бензо(і) флуорантен	1.6 ± 0.1	<0.1 ± 0.02	<0.1 ± 0.02	0.10 ± 0.02
Бензо(к) флуорантен	1.2 ± 0.1	0.19 ± 0.02	<0.1 ± 0.02	0.06 ± 0.02
Бензо(е)пирен	9.5 ± 0.2	0.79 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.56 ± 0.02
Дибензо(а,һ)антрацен	1.5 ± 0.1	0.14 ± 0.02	0.03 ± 0.02	0.07 ± 0.02
Сумма	34.1	2.90	0.74	2.14

В качестве полярного селективного растворителя использовали диметилсульфоксид, а также смесь N-метилпирролидона с этиленгликолем состава 90:10 мас%. В качестве примера в табл. 4 приведен материальный баланс экстракции с использованием смеси N-метилпирролидон–этиленгликоль при массовом отношении к сырью 0.97:1.

Из равновесных рафинатной и экстрактной фаз в колбе с дефлегматором отгоняли при атмосферном давлении бензиновую фракцию, концентрирующуюся в основном в рафинатной фазе, затем в вакууме отгоняли смесь полярных растворителей, получая в кубовом остатке рафинат и экстракт.

Обсуждение результатов

При близких значениях отношений диметилсульфоксида и смеси N-МП–ЭГ к сырью (1:1 и 0.97:1 по

массе соответственно) характеристики рафината, полученного с использованием экстрагента на основе N-метилпирролидона, по всем показателям существенно различаются: ниже значения плотности, вязкости, показателя преломления, содержание серы и экстракта полициклоаренов, выше анилиновая точка. Это свидетельствует о более высокой растворяющей способности предложенного смешанного экстрагента по сравнению с ДМСО и о более глубокой очистке сырья от полициклоаренов.

При похожих условиях экстракции достигается выполнение экологических требований по содержанию суммы 8 канцерогенных аренов при использовании обоих экстрагентов, однако с ДМСО оно снижается в 11.8 раза, а со смесью N-МП–ЭГ — в 46.1 раза, т. е. снижение в 4 раза больше, чем при применении ДМСО (табл. 4). В то же время выход экстракта с предложенным экстрагентом выше, чем

Таблица 4

Материальный баланс четырехступенчатой противоточной экстракции при 45°C с использованием экстракционной системы N-метилпирролидон–этиленгликоль–бензиновая фракция

Компонент системы	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	мас%	г	мас%	г	мас%
Сырье	48.9	42.1	41.1	66.6	7.8	14.4
N-МП–ЭГ	47.4	40.8	8.0	13.0	39.4	72.4
Бензиновая фракция	19.8	17.1	12.6	20.4	7.2	13.2
Всего	116.1	100	61.7	100	54.4	100

при использовании ДМСО, лишь в 2 раза, что свидетельствует о высокой селективности экстрагента на основе N-метилпирролидона по отношению к канцерогенным полициклоаренам.

Аналогичное различие проявляется и по отношению к степени извлечения наиболее токсичного бензо(а)пирена: его содержание в рафинате с использованием ДМСО снижается в 11.2 раза, а с предложенным экстрагентом — в 48.3 раза.

Как следует из данных табл. 2, 3, при уменьшении отношения смеси N-МП–ЭГ к сырью до 0.68:1 по массе увеличивается выход рафината, а его качество остается выше, чем при отношении ДМСО к сырью 1:1 по массе. Уменьшение отношения экстрагента к сырью позволит снизить энергозатраты при экстракционной очистке масел-мягчителей, а более высокая термическая стабильность компонентов смешанного экстрагента — снизить потери растворителей и упростить процесс их регенерации ректификацией. Температура начала термического разложения основного компонента предложенного экстрагента — N-метилпирролидона составляет 320°C [17].

К преимуществам применения смешанного экстрагента можно отнести также возможность достижения оптимальных выхода и качества полученного масла-мягчителя путем регулирования содержания этиленгликоля в смеси с N-метилпирролидоном.

Выводы

Использование смеси N-метилпирролидона с этиленгликолем вместо применяемого в промышленности диметилсульфоксида позволяет проводить более глубокую экстракционную очистку ароматических масел-мягчителей от канцерогенных полициклоаренов при меньшем массовом отношении экстрагента к сырью. Компоненты смешанного экстрагента имеют более высокую термическую стабильность, что способствует упрощению их регенерации ректификационным методом.

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Гайле Александр Александрович, д.х.н., проф., проф. кафедры технологии нефтехимических и углехимических производств, Санкт-Петербургский го-

сударственный технологический институт (технический университет),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1897-8053>

Клементьев Василий Николаевич, к.х.н., ст. преп. кафедры технологии нефтехимических и углехимических производств, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9246-298X>

Щепалов Александр Александрович, к.х.н., доцент, нач. отдела развития нефтехимии АО «Управляющая компания Биохимического холдинга «Оргхим»,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1577-7774>

Воробьева Анастасия Романовна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1997-4089>

Список литературы

- [1] Тонконогов Б. П., Багдасаров Л. Н., Кожевников Д. А., Каримова А. Ф. Исследование процесса разделения экстрактов селективной очистки жидким пропаном с целью получения нефтяных пластификаторов // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 5. С. 3–6 [Tonkonogov B. P., Bagdasarov L. N., Kozhevnikov D. A., Karimova A. F. Separation of solvent extracts using liquid propane to obtain petroleum plasticizers // Chem. Technol. Fuels Oils. 2013. V. 49. N 5. P. 369–374. <https://doi.org/10.1007/s10553-013-0456-2>].
- [2] Knafla A., Phillips K. A., Brecher R. W., Petrovic S., Richardson M. Development of a dermal cancer slope factor for benzo[a]pyrene // Regul. Toxicol. Pharmacol. 2006. V. 45. N 2. P. 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2006.02.008>
- [3] Schneider K., Roller M., Kalberlah F., Schuhmacher-Wolz U. Cancer risk assessment for oral exposure to PAH mixtures // J. Appl. Toxicol. 2002. V. 22. N 1. P. 73–83.
- [4] Null V. State processes oils for tiers with low environmental impact // Kautsch. Gummi. Kunstst. 1999. V. 52. N 12. P. 799–805.
- [5] Бенабиди Б., Гайле А. А., Кузичкин Н. В. Получение экологически безопасных ароматических масел-мягчителей каучука и резины // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2015. № 30 (56). С. 42–48.
- [6] Заглыдова С. В., Антонов С. А., Маслов И. А., Китова М. В., Рудяк К. Б., Лейметер Т. Д. Технологии производства экологически безопасных масел-пластификаторов // Нефтехимия. 2017. № 6. С. 726–736 [Zaglyadova S. V., Antonov S. A., Maslov I. A., Kitova M. V., Rudyak K. B., Leimeter T. D. Technologies for producing of environmentally safe process oils // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 12. P. 1105–1114. <https://doi.org/10.1134/S0965544117120167>].

- [7] Пат. РФ 2279466 (опубл. 2006). Способ селективной очистки масляных фракций нефти от полициклических ароматических соединений.
- [8] Пат. РФ 2313562 (опубл. 2007). Способ получения пластификатора и пластификатор.
- [9] Пат. РФ 2520096 (опубл. 2014). Способ получения неканцерогенного ароматического технологического масла.
- [10] Пат. РФ 2550823 (опубл. 2015). Способ получения неканцерогенного ароматического масла.
- [11] Шалашова А. А., Новоселов А. С., Лазарев М. А., Семенычева Л. Л., Щепалов А. А. Сравнительный анализ экстрагирующей способности растворителей для селективной очистки нефтяного остаточного экстракта от полициклических ароматических углеводородов // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2017. Т. 7. № 1. С. 155–161.
- [12] Шалашова А. А., Новоселов А. С., Лазарев М. А., Семенычева Л. Л., Щепалов А. А. Влияние воды на селективность и растворяющую способность диметилсульфоксида и пропиленкарбоната при очистке ароматических масел от канцерогенно опасных компонентов // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2016. Т. 6. № 4. С. 80–85.
- [13] Ренон Г., Рембо С., Жанжан П. Экстракция ароматических углеводородов диметилсульфоксидом // Разделение углеводородов, включая проектно-конструкторские разработки. М.: Внешторгиздат, 1971. С. 42–55.
- [14] Пат. РФ 2513099 (опубл. 2014). Способ получения нефтяного пластификатора.
- [15] Пат. РФ 2669936 (опубл. 2018). Способ получения пластификатора.
- [16] Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 408.
- [17] Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей / Г.-Й. Биттрих, А. А. Гайле, Д. Лемпе, В. А. Проскуряков, Л. В. Семенов. Л.: Химия, 1987. С. 135.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ БЕДНЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ

© О. В. Белоусов^{1,2*}, А. И. Рюмин¹, Н. В. Белоусова¹, Р. В. Борисов^{1,2**},
Н. В. Гризан^{1,2}, О. Н. Лобанова¹

¹ Сибирский федеральный университет,
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

² Институт химии и химической технологии СО РАН —
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50/24
E-mail: *ov_bel@icct.ru; **roma_boris@list.ru

Поступила в Редакцию 18 октября 2019 г.
После доработки 16 декабря 2019 г.
Принята к публикации 3 марта 2020 г.

При повышенных температурах (130 и 180°C) в гидротермальных автоклавных условиях исследована возможность глубокого извлечения благородных металлов из бедных промежуточных продуктов аффинажного производства. Определены условия (температура, условия обработки) выщелачивания примесных элементов в раствор, при которых предотвращается неконтролируемое распределение благородных металлов по технологической схеме и обеспечивается их концентрирование в твердой фазе. Установлено, что переработка бедного промежуточного продукта в две стадии (щелочная и кислотная) в автоклавных условиях позволяет повысить валовое содержание благородных металлов в твердой фазе с 0.5 до 17.5 мас%, что позволяет вернуть данный продукт в цикл аффинажа. При этом более 99 мас% теллура переходит в раствор, не содержащий примесей благородных металлов и пригодный для дальнейшей переработки.

Ключевые слова: бедные промежуточные продукты; аффинаж; примесные элементы; автоклавы
DOI: 10.31857/S0044461820070130

В концентратах и промежуточных продуктах, перерабатываемых аффинажными предприятиями, в значительных количествах присутствуют примесные элементы, которые зачастую оказывают отрицательное влияние на показатели извлечения и очистки благородных металлов. Поэтому актуальной задачей является разработка методов удаления примесных элементов из цикла аффинажного производства [1, 2].

В процессе переработки концентратов металлов платиновой группы образуются значительные ко-

личества гидроксидных осадков, которые содержат незначительные, но все же заметные количества благородных металлов. В работе [3] отмечено, что эти промежуточные продукты представлены большим количеством разнообразных химических соединений, главным образом оксидами и гидроксидами цветных металлов. К преобладающим в гидроксидных осадках элементам можно отнести теллур (40–50%), свинец (5–20%), олово (5–20%), селен (2–5%). Количество других неблагородных примесей не превышает 2–3%. Содержание благородных металлов в осадках может

достигать 0.05–0.2%. Основными формами металлов платиновой группы в гидроксидных осадках могут быть как труднорастворимые компоненты, так и соединения, сорбированные на гидроксидах меди, железа, теллура, селена, олова [4].

При выборе метода переработки такого типа сырья однозначно следует отдавать предпочтение гидрометаллургическим процессам [5, 6], поскольку по сравнению с пирометаллургическими они являются более экологичными, в частности, благодаря отсутствию выбросов газообразных продуктов, содержащих серу и мышьяк [7, 8]. В свою очередь особое место среди гидрометаллургических процессов занимают автоклавные технологии [9]. В современной гидрометаллургии они относятся к одним из наиболее стремительно развивающихся и приобретают все большее значение при переработке сырья, содержащего цветные металлы, на этапах вскрытия руд, концентрирования и разделения компонентов [10–13]. К неоспоримым преимуществам автоклавных технологий можно отнести интенсификацию процессов по сравнению с открытыми системами, отсутствие потерь ценных элементов, экологическую безопасность, эффективное использование реагентов, простоту стандартизации процессов, более глубокую степень протекания реакций.

Одним из традиционных подходов к переработке бедных промежуточных продуктов аффинажного производства является последовательная обработка водными растворами щелочей и кислот в открытых системах. Однако необходимо отметить, что благородные металлы могут находиться как в растворимых, так и нерастворимых формах, а наличие растворенного кислорода может привести к частичному окислению благородных металлов и, как следствие, их неконтролируемому распределению по технологической схеме. Решить проблему можно с использованием закрытых систем (автоклавов) и введением в систему восстановителей. Кроме того, для некоторых металлов платиновой группы и их соединений, например, родия и иридия, обладающих инертностью в процессах восстановления до металлического состояния, повышение температуры свыше 100°C представляется наиболее эффективным приемом.

Ранее в работах [14, 15] показана эффективность обогащения богатых концентратов платиновых металлов (КП-1, КП-2, КПП и КМСП) в автоклавных условиях, найдены режимы, позволяющие количественно восстанавливать упорные к растворению соединения, например оксид палладия, который присутствует в концентрате платины и палладия. При этом были установлены параметры обогащения, которые

позволяют предотвратить переход благородных металлов в раствор.

Цель настоящей работы заключалась в установлении возможности глубокого извлечения благородных металлов в гидротермальных автоклавных условиях из бедных промежуточных продуктов с остаточными содержаниями металлов платиновой группы менее 0.2 мас%.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в реакторах из нержавеющей стали Versoclave Büchi AG (Швейцария) объемом 1 и 5 л, а также в лабораторных титановых автоклавах со съемными фторопластовыми вкладышами объемом 0.15 л, конструкция которых подробно описана в работах [15, 16]. Химические реагенты имели квалификацию не ниже ч.д.а. В автоклав заливали 2.5 л 20%-ного раствора NaOH, добавляли навеску HCOONa и исследуемый образец (массой до 1 кг).

Реактор (Versoclave Büchi AG) герметизировали, включали перемешивание (импеллерная мешалка, 250–300 об·мин⁻¹), осуществляли нагрев до требуемой температуры и проводили гидротермальную обработку продукта в течение заданного времени. Далее отключали нагрев, охлаждали реактор до температуры 40°C. После разгерметизации автоклава сливали пульпу и промывные воды через сливной вентиль. Осадок отделяли от раствора фильтрованием в вакууме через фильтр «синяя лента», промывали водой до нейтральной среды и сушили при температуре 120°C в сушильном шкафу.

Дальнейшее обогащение полученного продукта проводили в растворах уксусной кислоты в автоклаве объемом 0.15 л. Для этого во фторопластовый вкладыш помещали навеску (до 50 г) образца, заливали заданный объем 6 М уксусной кислоты с добавкой муравьиной кислоты, герметизировали и нагревали при постоянном перемешивании в термостате. После термостатирования в течение заданного времени автоклав охлаждали и разбирали. Осадок отделяли, промывали и сушили по указанной выше схеме.

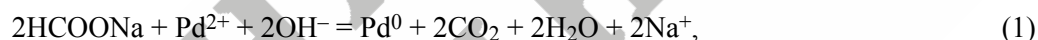
Содержание химических элементов в растворах определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии AAnalyst-400 (Perkin Elmer, США) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS 7500a (Agilent, США).

Электронно-микроскопические исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с рентгеноспектральным микроанализатором Quantax 70 (Bruker, Германия). Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на спек-

тронметре PANalytical AxiosmAX. Расчет концентраций проводили с использованием уникального интегрированного модуля Onmian для количественного безэталоного анализа, работающего по методу фундаментальных параметров.

Обсуждение результатов

Исходным объектом исследований являлась проба гидроксидных осадков, выведенных из аффинажного цикла и реализованных на предприятии по получению теллура. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа пробы приведены в табл. 1. Другие благородные металлы в исходном образце указанным методом не зафиксированы.



Иная ситуация наблюдается в случае платины и рутения: степень восстановления для соединений этих металлов за 90 мин не превышает 20%. Увеличение количества восстановителя в системе повышает их содержание в твердой фазе, однако скорость реакции восстановления невелика.

Установлено, что при температурах свыше 180°C после щелочной обработки материала с добавкой формиата натрия в растворе выщелачивания методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой благородные металлы не регистрируются. Таким образом, автоклавные условия весьма эффективны для концентрирования благородных металлов в твердой фазе. Результаты электронной микроскопии с рентгеноспектральным анализом (рис. 1) показывают наличие в различных точках образца значительных количеств благородных металлов, при этом их локализация, вероятно, свидетельствует об осаждении этих элементов на имевшихся зародышах соответствующих компонентов. Так, платина ассоциирована с игольчатыми кристаллами кальцита, в других

При щелочной обработке исходного бедного промежуточного продукта в автоклавных условиях наблюдается глубокое разложение исследуемого материала, достигающее 94–96%. Полученные значения достигаются главным образом за счет растворения 99.5% теллура, более 95% селена и не менее 90% свинца. Из других примесных элементов менее эффективно в этих условиях извлекается в растворимую форму сурьма, от 50 до 75% от ее исходного содержания. Установлено, что при температуре 130°C и выше после щелочной обработки материала с добавкой формиата натрия серебро и палладий количественно концентрируются в твердой фазе. Схематично данный процесс можно представить следующим образом:

областях она не обнаружена. Светлые области на представленных микрофотографиях соответствуют преимущественно соединениям свинца, вместе с ними регистрируется серебро и палладий.

После автоклавной щелочной обработки рентгенофлуоресцентным анализом (табл. 2) надежно идентифицируются нерегистрируемые в исходных материалах родий и золото. Согласно полученным данным, с увеличением температуры при контакте исследуемых материалов с растворами гидроксида натрия увеличивается растворимость свинца (с 90 до 94% при 130 и 180°C соответственно).

Несмотря на высокую степень растворения свинца, в конечном продукте его содержание варьируется в зависимости от условий обработки от 40 до 50 мас%. Для более глубокого извлечения свинца апробирована возможность его доизвлечения растворами уксусной кислоты. Для предотвращения растворения драгоценных металлов в системе создавали восстановительные условия. При воздействии уксусной кислоты на материалы, полученные при

Таблица 1
Содержание основных элементов в исследуемом материале

Примесные элементы, мас%							
Te	Pb	Sn	Se	As	Fe	Sb	Cu
48.7	20.7	5.7	3.2	2.93	0.73	0.44	0.39
Благородные металлы, мас%							
Ag	Pd	Pt	Ru	Rh	Au		
0.34	0.063	0.043	0.041	Не обнаружено		Не обнаружено	

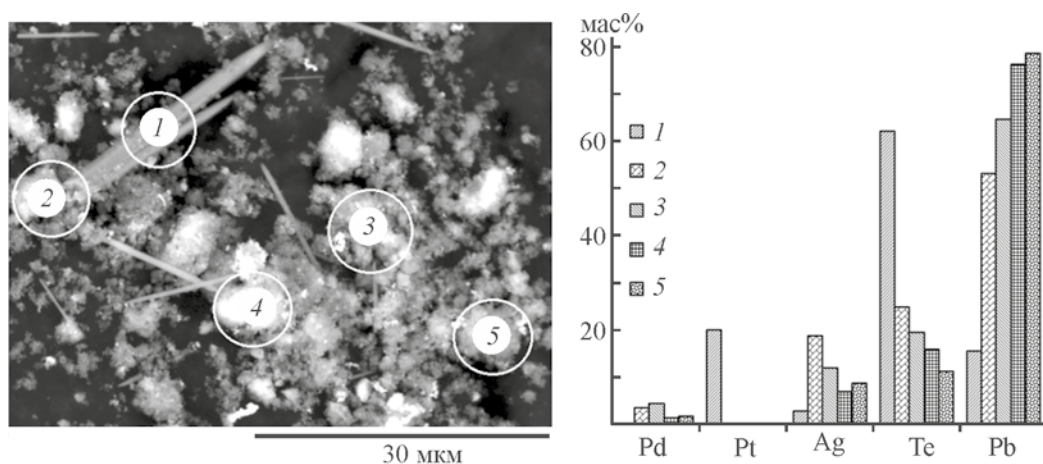


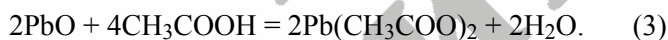
Рис. 1. СЭМ-изображение материала после щелочной обработки и массовое соотношение некоторых элементов в разных точках согласно рентгеноспектральному анализу.

Таблица 2

Содержание благородных металлов в твердой фазе после выщелачивания (180°C)

Благородные металлы, мас%					
Ag	Pd	Pt	Ru	Rh	Au
8.8	1.9	0.61	0.40	0.20	0.04

обработке бедных промежуточных продуктов аффинажного производства щелочными растворами, глубина разложения варьировалась в интервале 30–40% преимущественно за счет растворения свинца:



Результаты электронной микроскопии с рентгеноспектральным анализом материала после двустадий-

ной обработки показывают в различных точках значительные содержания серебра и палладия. Количество селена и сурьмы в данном продукте сопоставимо с содержанием теллура. Масс-спектрометрические исследования не показали присутствие благородных металлов в растворах уксуснокислого выщелачивания (рис. 2).

Результаты определения содержания основных компонентов в осадках после последовательного ще-

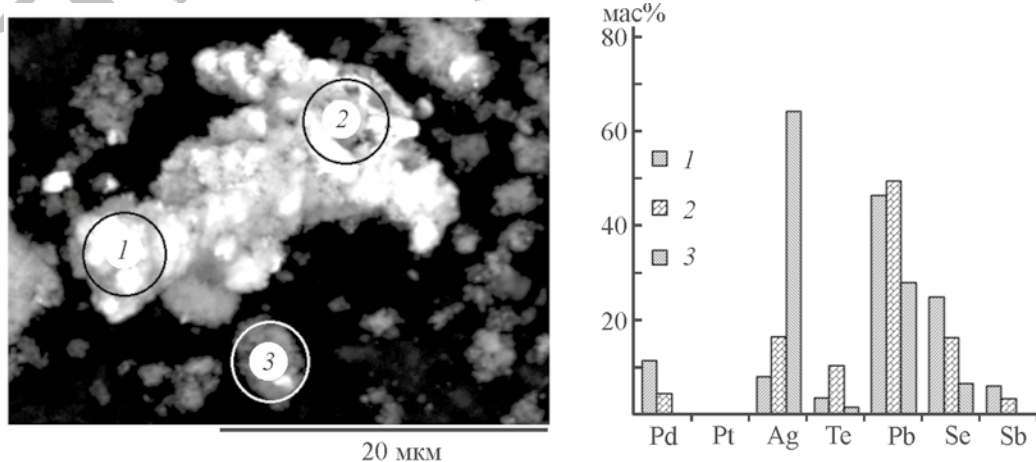


Рис. 2. СЭМ-изображение материала после двустадийной (щелочная и кислотная) обработки и массовое соотношение некоторых элементов в разных точках согласно рентгеноспектральному анализу.

Таблица 3

Содержание основных элементов в исследуемых материалах после двустадийного (щелочного и кислотного) обогащения в автоклавных условиях

Примесные элементы, мас%							
Te	Pb	Sn	Se	As	Fe	Sb	Cu
6.0–8.0	22–28	2.0–3.0	2.5–3.2	0.01–0.05	1.5–5.0	4.0–5.0	1.0–3.0
Благородные металлы, мас%							
Ag	Pd	Pt	Ru	Rh	Au		
10–12	2.0–3.0	0.9–1.2	0.6–0.9	0.27–0.33	0.07–0.08		

лочного и уксуснокислого выщелачивания (табл. 3) свидетельствуют об эффективности предложенного способа. Полученный обогащенный концентрат может быть переработан по действующим технологиям аффинажа, а растворы могут быть направлены на производство товарных теллура и свинца без примесей металлов платиновой группы.

Выводы

Найдены параметры глубокого извлечения благородных металлов в автоклавных условиях из бедных промежуточных продуктов аффинажного производства. Показано, что с увеличением температуры от 130 до 180°C улучшаются условия разделения твердой и жидкой фаз после щелочной обработки. Установлено, что при температуре 180°C драгоценные металлы концентрируются только в твердой фазе. Суммарное содержание благородных металлов в твердой фазе возрастает с 0.5 до 15–18 мас% за счет перехода в раствор примесных элементов — теллура, свинца, олова, селена, мышьяка. Данный прием позволяет вернуть обогащенный продукт в цикл аффинажа, а растворы в цикл получения товарного теллура и свинца.

Финансирование работы

Работа частично выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310220-0) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Благодарности

Выражаем благодарность заведующему лабораторией рентгеновских и спектральных методов анализа

к.т.н. А. М. Жижаеву за проведение инструментальных исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Белоусов Олег Владиславович, ст.н.с. лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН, доцент кафедры металлургии цветных металлов СФУ, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7778-5393>

Рюмин Анатолий Иннокентьевич, доцент кафедры металлургии цветных металлов СФУ, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5215-7147>

Белоусова Наталья Викторовна, зав. кафедрой металлургии цветных металлов СФУ, проф., д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1355-7399>

Борисов Роман Владимирович, н.с. лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых СФУ, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6137-0975>

Гризан Наталья Васильевна, инженер лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН, инженер-исследователь СФУ, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7469-0081>

Лобанова Ольга Николаевна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9213-1176>

Список литературы

- [1] *Safarzadeh M. S., Horton M., Van Rythoven A. D.* Review of recovery of platinum group metals from copper leach residues and other resources // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2018. V. 39. N 1. P. 1–17. <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1323745>

- [2] *Темеров С. А., Струкалев К. М., Рыжов А. Г.* Неблагородные элементы в аффинажном производстве // Цв. металлы. 2019. № 2. С. 39–44. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.02.06>
- [3] *Рюмин А. И., Соломатов В. В., Миронкина Н. В.* Рациональная технология отмывки гидроксидов нитрования растворов платиновых металлов // Журн. СФУ. Техника и технологии. 2012. Т. 4. № 5. С. 454–456.
- [4] *Вязовой О. Н., Михнев А. Д., Рюмин А. И.* Изучение процесса соосаждения родия и рутения в гидроксидные осадки при нитровании хлоридных растворов // Вестн. СибГАУ. 2007. № 2. С. 77–80.
- [5] *Saguru C., Ndlovu S., Moropeng D.* A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters // Hydrometallurgy. 2018. V. 182. P. 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.012>
- [6] *Nguyen T. H., Sonu C. H., Lee M. S.* Separation of Pt(IV), Pd(II), Rh(III) and Ir(IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction // Hydrometallurgy. 2016. V. 164. P. 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.014>
- [7] *Harjanto S., Cao Y., Shibayama A., Shibayama A., Naitoh I., Nanami T., Kasahara K., Fujita T.* Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions // Mater. Trans., JIM. 2006. V. 47. N 1. P. 129–135. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.129>
- [8] *Mpinga C. N., Eksteen J. J., Aldrich C., Dyer L.* A conceptual hybrid process flowsheet for platinum group metals (PGMs) recovery from a chromite-rich Cu–Ni PGM bearing ore in oxidized mineralization through a single-stage leach and adsorption onto ion exchange resin // Hydrometallurgy. 2018. V. 178. P. 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.03.024>
- [9] *Калашиникова М. И., Цымбулов Л. Б., Набойченко С. С., Колмачихина О. Б.* Перспективные направления переработки окисленных никелевых руд применительно к рудам уральских месторождений // Цв. металлы. 2019. № 8. С. 4–12. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.08.01>
- [10] *Лапшин Д. А.* Автоклавные процессы в гидрометаллургии платиновых металлов // Цв. металлы. 2014. № 5. С. 39–43.
- [11] *Шахалов А. А., Оспанов Е. А., Набойченко С. С., Фоменко И. В.* Особенности процесса гидротермальной обработки сульфидных медно-цинковых концентратов // Цв. металлы. 2019. № 2. С. 25–32. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.02.04>
- [12] *Rao S., Liu Z., Qiu X., Wang D., Cao H., Tao J.* Beneficiation-hydrometallurgy combined process for the Jinbaoshan platinum group concentrate // JOM. 2019. V. 71. N 6. P. 1991–1996. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03424-9>
- [13] *Фесик Е. В., Буслаева Т. М., Мельникова Т. И.* Синтез биметаллических Pt–W частиц в автоклавах // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 2. С. 319–323 [Fesik E. V., Buslaeva T. M., Melnikova T. I. Synthesis of bimetallic Pt–W particles in autoclave // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. N 2. P. 309–312. <https://doi.org/10.1134/S1070363219020221>].
- [14] *Белоусов О. В., Белоусова Н. В., Борисов Р. В., Гризан Н. В., Рюмин А. И.* Автоклавная переработка концентратов, содержащих устойчивую форму оксида палладия // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 479–483 [Belousov O. V., Belousova N. V., Borisov R. V., Grizan N. V., Ryumin A. I. Autoclave processing of concentrates containing stable form of palladium oxide // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 550–554. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040031>].
- [15] *Белоусов О. В., Белоусова Н. В., Борисов Р. В., Рюмин А. И.* Поведение в автоклавных условиях концентрата редких платиновых металлов // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 2. С. 154–158 [Belousov O. V., Belousova N. V., Borisov R. V., Ryumin A. I. Behavior of the concentrate of rare platinum metals in autoclave conditions // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 2. P. 186–190. <https://doi.org/10.1134/S1070427219020034>].
- [16] *Борисов Р. В., Белоусов О. В., Жижжаев А. М., Белоусова Н. В., Кирик С. Д.* Формирование дисперсных биметаллических систем палладий–золото на углеродном носителе в водных растворах при 110°C // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 3. С. 289–295 [Borisov R. V., Belousov O. V., Zhizhaev A. M., Belousova N. V., Kirik S. D. Carbon-supported palladium–gold bimetallic disperse systems formed in aqueous solutions at 110°C // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. N 3. P. 308–313. <https://doi.org/10.1134/S0036023618030038>].

О ВОЗМОЖНОСТИ КИСЛОТНО-СОЛЕВОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ЗАМКНУТОМ РЕАГЕНТНОМ ЦИКЛЕ

© Р. Х. Хамизов¹, В. А. Зайцев¹, А. Н. Груздева¹, А. Н. Крачак¹,
И. Г. Рарова¹, Н. С. Власовских^{1,2}, Л. П. Морошкина²

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

² Научно-производственное предприятие АО «НПП «Радий»,
125057, г. Москва, ул. Часовая, д. 28
E-mail: khamiz@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 ноября 2019 г.
После доработки 17 февраля 2020 г.
Принята к публикации 6 марта 2020 г.

В связи с истощением природных запасов глиноземсодержащего сырья, пригодного для переработки по стандартным технологиям, основанным на использовании щелочей, становятся привлекательными кислотные методы переработки бокситов и алюмосиликатов с большим содержанием кремния. Основные трудности их применения связаны с проблемами организации замкнутых круговых процессов с небольшим потреблением химических реагентов и энергии. Предложенные к настоящему времени кислотно-солевые технологии, основанные на применении гидросульфата аммония в полном цикле, экономически уступают классическому щелочному методу Байера. Представлены результаты лабораторных исследований, которые показывают перспективы создания новой эффективной технологии производства глинозема из низкосортного сырья в круговом процессе с рекуперацией потребляемого количества солевого реагента в каждом цикле. В предложенном процессе используются обнаруженные авторами закономерности распределения алюминия и железа в твердых фазах и равновесных растворах. Другой особенностью разработки является использование специального метода «удерживания кислоты» в нанопористых средах для разделения остаточных количеств кислоты и соли, возвращаемых в начало процесса, что позволяет значительно снизить потребление энергии и реагентов.

Ключевые слова: высококремнистый боксит; нефелин; глинозем; выщелачивание; солевой метод
DOI: 10.31857/S0044461820070142

В связи с тем что высококачественные бокситы, хорошо перерабатываемые стандартными щелочными методами, становятся малодоступными, возобновился интерес к созданию технологий на основе кислотных и солевых способов переработки высококремнистого глиноземсодержащего сырья. Отличительной особенностью этих способов является возможность отделения кремния на стадии разложения сырья, что позволяет существенно расширить круг сырьевых источников, потенциально интересных для промышленной переработки. В то же время недостатком кислотных и солевых методов является

необходимость использования дополнительных технологических стадий глубокой очистки от железа, выщелачиваемого в продуктивные растворы вместе с алюминием. Кроме того, существует еще одно ограничение использования кислотных методов, а именно трудности в организации замкнутых схем с рекуперацией кислот в технологической цепочке и их возвратом на начальные стадии процесса. С этой точки зрения сегодня наиболее перспективными можно считать два технологических направления: 1) солянокислую переработку глиноземсодержащего сырья с высокотемпературной рекуперацией хлори-

стого водорода [1–3] и 2) различные варианты метода с использованием бисульфата аммония [4–7], известные в химической технологии как Aloton или Buchner.* Метод Бюхнера состоит в реализации кругового процесса, включающего стадии термического разложения сульфата аммония на аммиак и гидросульфат аммония, обработки последним глиноземсодержащего сырья, фильтрации раствора квасцов и осаждения из этого раствора гидроксида алюминия аммиаком с получением сульфата аммония, возвращаемого в начало процесса [8, 9]. В условиях доступности высококачественных бокситов процесс Бюхнера, в меньшей степени применимый для их переработки, чем для алюмосиликатов [10], не мог конкурировать с процессом Байера. Сегодня в новых условиях представляется целесообразным вернуться к классическому процессу Бюхнера для оценки его перспектив. Так, исследования последнего времени [11] показали возможность промышленного внедрения комбинированных технологий, в основе которых лежит разложение исходного сырья с применением сульфата или гидросульфата аммония.

Целью данной работы являлось создание (на лабораторном уровне) замкнутого циклического процесса переработки глиноземного сырья путем объединения возможностей кислотных и солевых методов и введения новых методов разделения компонентов, включая метод удерживания кислоты в модифицированном варианте, что значительно облегчает создание замкнутых круговых схем для переработки высококремнистых бокситов и алюмосиликатных материалов [6, 12, 13].

Экспериментальная часть

В работе были использованы три типа глиноземсодержащего сырья разных месторождений России: боксит гематит-бемитового типа Тиманского месторождения и каолиновая глина месторождения Кайчак. Образцы и данные по химическому составу были предоставлены компанией АО «РУСАЛ Всероссийский алюминиево-магниевый институт», Санкт-Петербург. Нефелиновый концентрат с Кольского полуострова был представлен АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени Я. В. Самойлова» (АО НИУИФ).

При приготовлении реагента для разложения глиноземсодержащего сырья использовали сульфат ам-

мония и серную кислоту квалификации «чистый». Эксперименты по разложению проводили в термостатированной стеклянной посуде при атмосферном давлении или в лабораторном автоклаве. Операции по фильтрации суспензий проводили на термостатируемом фильтре Бюхнера с использованием вакуумного насоса.

Для осуществления процессов разделения и концентрирования растворенных компонентов на различных стадиях переработки промежуточных растворов использовали ионообменные смолы: сильноосновный анионит АВ-17х8 (Научно производственное объединение ООО НПО «Токем», Россия) с четвертичными аммониевыми основаниями и хелатообразующий сорбент — полиамфолит IOX C500 (АО «Аксион — Редкие и Драгоценные Металлы», г. Пермь, Россия) с аминотимленфосфоновыми функциональными группами. Операции с ионитами проводили с использованием стеклянных колонок, снабженных фильтрующим дном и термостатирующей рубашкой.

Обсуждение результатов

Анализ показывает, что классический процесс Бюхнера [4] не может обеспечить замкнутый цикл по гидросульфату аммония. В составе глиноземсодержащего сырья наряду другими компонентами находятся соединения щелочных и щелочноземельных элементов. В процессе выщелачивания с использованием гидросульфата аммония образуются простые и двойные сульфаты различных компонентов, которые на последующих этапах при воздействии аммиака либо в процессах термического гидролиза превращаются в соответствующие гидроксиды с рекуперацией сульфата аммония. Однако химическая трансформация аммиаком сульфатов кальция, стронция, натрия и калия с рекуперацией реагента практически невозможна. Чтобы организовать замкнутый процесс по аммонии, необходимо использовать кислотно-солевой реагент, представляющий собой гидросульфат аммония с примесью расходуемой в процессе серной кислоты, количество которой определяется составом сырья, а именно наличием в нем щелочных и щелочноземельных элементов. Преимуществом использования такого реагента является не только возможность сохранять в замкнутом цикле гидросульфат аммония, но и большая эффективность выщелачивания целевого компонента из различных видов глиноземсодержащего сырья [6, 12].

Для любого глиноземсодержащего сырья с общей формулой молярного состава $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2 \cdot$

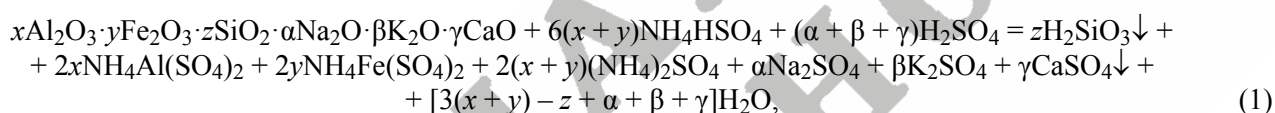
* Encyclopedic Dictionary of Named Processes in Chemical Technology / Ed. Alan E. Comyns. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000. P. 312.

Таблица 1
Химический состав сырья

Образец	Содержание, мас%												
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	SrO	MnO	H ₂ O
Боксит	47.7	28.3	8.0	2.8	0.63	0.39	0.23	0.22	0.20	0.17	—	0.04	11.5
Каолин	18.3	2.7	64.2	1.7	2.0	0.89	2.1	0.15	—	0.87	—	1.0	7.0
Нефелин	28.0	2.4	44.0	0.55	7.6	0.45	12.5	0.17	—	1.75	0.11	0.08	1.5

$\times \alpha \text{Na}_2\text{O} \cdot \beta \text{K}_2\text{O} \cdot \gamma \text{CaO}$ гидросульфатный цикл с регенерацией реагента можно схематично представить

в виде следующей последовательности химических реакций:



Реакция (1) — это выщелачивание, проводимое при повышенной температуре; (2) и (3) — осаждение гидроксидов железа и алюминия аммиаком, которое необходимо осуществлять отдельно на разных стадиях процесса. Раствор сульфата аммония, образующийся в процессах (1)–(3), подвергается выпарке, кристаллизации и разложению при температуре 250–300°C по реакции (4) с рекуперацией гидросульфата аммония, а также аммиака.

Теоретически молярное соотношение гидросульфата аммония и серной кислоты в кислотно-солевом реагенте равно: $6(x+y)/(\alpha + \beta + \gamma)$, а массовое соотношение — $115 \cdot 6(x+y)/98 \cdot (\alpha + \beta + \gamma)$. Так, для боксита с приближенной формулой молярного состава $0.57\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.23\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.12\text{SiO}_2 \cdot 0.01\text{K}_2\text{O} \cdot 0.005\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.005\text{CaO}$ (в соответствии с данными табл. 1) массовое соотношение гидросульфата аммония и серной кислоты приблизительно равно 278:1. Это означает, что при использовании 40%-ного раствора гидросульфата аммония для выщелачивания в нем должно дополнительно содержаться 0.2% свободной серной кислоты. Очевидно, что более строгий расчет оптимального состава реагента проводится по той же схеме, но с учетом содержания всех компонентов в исходном сырье, а также реальной степени их извлечения в используемых условиях выщелачивания. Для нефелинового концентрата с приближенной формулой сырья $0.47\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.03\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.83\text{SiO}_2 \cdot 0.14\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.07\text{K}_2\text{O} \cdot 0.02\text{CaO}$ соотношение расходуемого количества гидросульфата и серной кислоты в выщелачива-

ющем растворе должно составлять приблизительно 15:1. В связи с тем что используется избыток основного компонента в выщелачивающем реагенте, в нем может содержаться больше гидросульфата аммония, но абсолютное количество расходуемой серной кислоты должно соответствовать количеству щелочных и щелочноземельных металлов в обрабатываемом сырье.

На рис. 1 представлена предложенная и апробированная в лабораторных условиях принципиальная схема кислотно-солевой переработки глиноземсодержащего сырья, в которой для простоты не показан процесс выделения соединений калия и натрия, а также ряд других вспомогательных операций. Оценки материальных потоков даны для стационарного режима и только для разлагаемой части сырья. Формулами обозначены потоки твердых и газообразных веществ.

Процесс переработки включает следующие начальные стадии: 1 — выщелачивание при повышенной температуре (80–130°C в зависимости от вида сырья) и разделение горячей суспензии с отделением кремнезема и неразложившихся остатков сырья и получением маточного раствора III; 2 — охлаждение последнего с кристаллизацией квасцов, растворимость которых сильно зависит от температуры, и разделение холодной суспензии с получением маточного раствора IV и твердых квасцов; 3 — растворение квасцов в чистой воде. Раствор IV представляет собой смесь гидросульфата и сульфата аммония и содержит железо. Он подвергается описанной далее специальной процедуре разделения кислот и солей

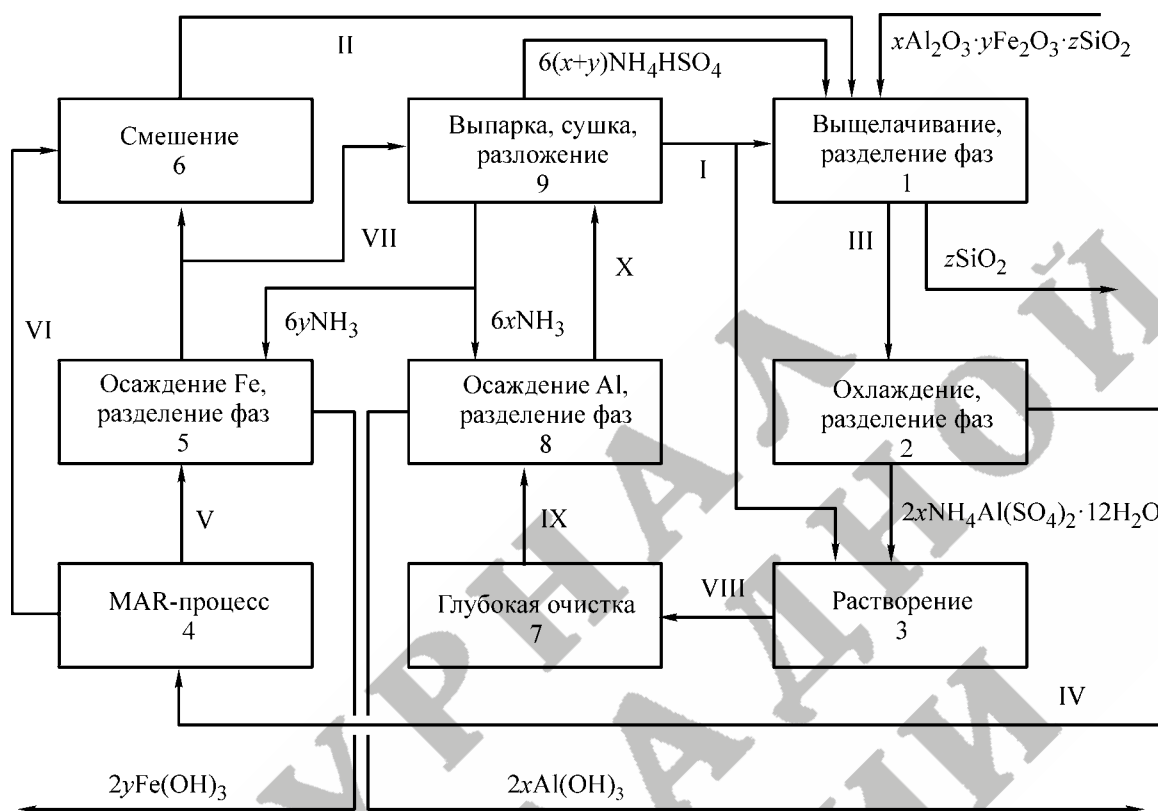


Рис. 1. Принципиальная схема гидросульфатного циклического процесса переработки глиноземсодержащего сырья. Поток: I — вода; II — оборотный раствор для выщелачивания, содержащий сверхэквивалентный избыток гидросульфата аммония; III — горячий маточный раствор 1; IV — холодный маточный раствор 2; V — раствор сульфата аммония; VI — раствор гидросульфата аммония и серной кислоты; VII — часть раствора сульфата аммония, обеспечивающая поток $(2x + 6y)(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; VIII — водный раствор алюмоаммонийных квасцов; IX — очищенный раствор квасцов; X — раствор сульфата аммония, обеспечивающий поток $4x(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

(MAR-процессу) на стадии 4 с получением кислотной части — раствора гидросульфата аммония и серной кислоты и нейтральной части — раствора сульфата аммония, который на стадии 5 частично очищается осаждением аммиаком гидроксида железа, часть полученного раствора (VII) направляется на стадию 9, а часть смешивается на стадии 6 с кислотной частью с получением оборотного раствора гидросульфата аммония (II), возвращаемого на выщелачивание. Раствор квасцов VIII на стадии 7 подвергается глубокой очистке, из полученного очищенного раствора аммиаком осаждается гидроксид алюминия (8), суспензия разделяется, и маточный раствор X на следующей стадии (9) выпаривается, осадок сушится и разлагается (300°C) с получением аммиака и гидросульфата аммония, возвращаемого на стадию выщелачивания.

В реальном процессе проводится прокалка $\text{Al}(\text{OH})_3$ при $650\text{--}750^\circ\text{C}$ с получением глинозема. Кроме того, раствор X после осаждения гидроксида алюминия, содержащий примесь растворимых

сульфатов щелочных металлов, после упаривания охлаждается для отделения сульфатов калия и натрия и только потом выпаривается досуха и термически разлагается на гидросульфат и аммиак, используемый в процессах осаждения. В балансе потоков такого процесса также следует учитывать образование нерастворимых сульфатов, в частности сульфата кальция, вместе с кремнеземом. Соответственно на стадию выщелачивания дополнительно подается расходуемая серная кислота в количествах, эквивалентных сумме потоков щелочных и щелочноземельных металлов.

Степень извлечения компонентов увеличивается с повышением температуры (табл. 2), однако эта зависимость имеет сложный характер. В целом из этих данных следует, что обработку нефелина и глины целесообразно проводить при атмосферном давлении в температурном интервале $90\text{--}98^\circ\text{C}$, в то время как переработку боксита следует проводить в автоклаве при температуре $120\text{--}130^\circ\text{C}$.

Результаты, полученные при использовании 40%-ного раствора гидросульфата аммония, не явля-

Таблица 2

Значения степени выщелачивания основных компонентов из глиноземсодержащего сырья различного типа при использовании 40%-ного раствора гидросульфата аммония с добавкой серной кислоты
Соотношение количеств твердой фазы и раствора т:ж = 1:10 (г/г), время — 4 ч

T, °C	Нефелин 40% NH ₄ HSO ₄ + 1% H ₂ SO ₄		Каолин 40% NH ₄ HSO ₄ + 1% H ₂ SO ₄		Боксит 40% NH ₄ HSO ₄ + 0.2% H ₂ SO ₄	
	Степень выщелачивания, %					
	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe
70	41	42	44	45	19	24
82	66	48	—	—	34	45
90	81	72	74	61	44	50
98	85	81	79	59	59	52
120	87	90	84	66	81	63
130	—	—	84	69	78	65
150	—	—	—	—	83	86

ются оптимальными и приведены в качестве примера. Концентрация основного выщелачивающего агента существенным образом влияет на другой важный фактор — распределение компонентов в различных фазах после осаждения квасцов. На рис. 2 представлены некоторые данные для процесса переработки нефелинового концентрата, а именно зависимости коэффициентов распределения компонентов между кристаллическими квасцами и раствором от суммарного содержания в выщелачивающем агенте сульфата и бисульфата аммония, пересчитанного на молярную концентрацию средней соли. Для их получения проводили анализы твердых фаз после отделения

и высушивания квасцов в одинаковых условиях и равновесного маточного раствора после его отделения. Двойные соли алюминия и железа по-разному ведут себя с повышением концентрации равновесного (и соответственно исходного выщелачивающего) раствора. Коэффициент распределения алюминия почти экспоненциально повышается с концентрированием раствора. Для железа наблюдается небольшой экстремум, после которого коэффициент распределения начинает падать.

Из представленных результатов следует, что рационально применение более высокой концентрации раствора гидросульфата аммония в исходном растворе (чтобы суммарное содержание сульфата в равновесном растворе было больше 2.5 моль·л⁻¹). В этих условиях коэффициент распределения алюминия составляет более 250, что говорит о его количественном извлечении в твердую фазу квасцов. Коэффициент распределения железа может быть 0.5 и меньше. Это позволяет предложить схему, в соответствии с которой почти чистые алюмоаммонийные квасцы можно растворять в чистой воде и сразу получать растворы с содержанием железа, не превышающим долей процента от содержания алюминия, и далее подвергать такой раствор глубокой, например, сорбционной очистке для получения продукта требуемого качества. Это устраняет первый из принципиальных недостатков технологии Бюхнера, состоящий в необходимости проведения дополнительных стадий очистки для получения продукта требуемого качества.

Второй принципиальной недостаток классического гидросульфатного процесса состоит в использовании значительного избытка реагента, часть ко-

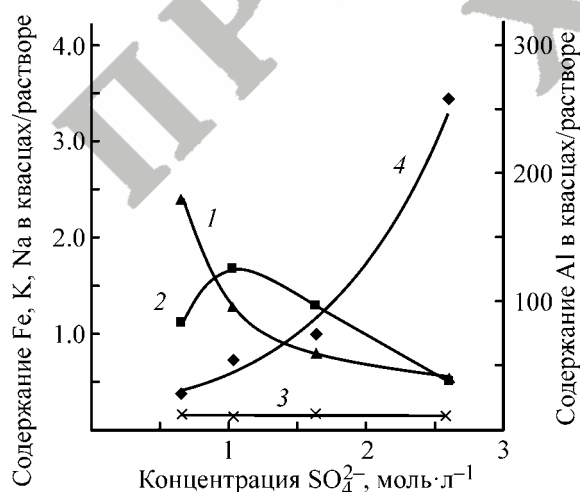


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения компонентов между квасцами и маточным раствором 2 от концентрации сульфата в выщелачивающем растворе.

1 — K, 2 — Fe, 3 — Na, 4 — Al.

торого находится в обороте и возвращается в начало процесса. Это диктуется не только необходимостью повышения степени извлечения целевого компонента и уменьшения времени выщелачивания. Показанные на рис. 2 результаты свидетельствуют о том, что только при использовании высококонцентрированного реагента возможно количественное выделение относительно чистых алюмоаммонийных квасцов. При этом причины гидродинамического характера не позволяют уменьшить объем выщелачивающего агента обратно пропорционально его концентрации. Основное количество железа и других примесей содержится в горячем маточном растворе III, затем в соответствии с рассмотренными выше закономерностями накапливается в растворе IV, в том числе в форме железоаммонийных двойных сульфатных солей. Выделение железа и других примесей можно осуществить осаждением их гидроксидов аммиаком, при этом основную часть железа можно осадить при повышении показателя кислотности до значения pH 5.5. Однако проведение процесса прямого осаждения гидроксидов из раствора IV, содержащего большой избыток гидросульфата аммония, требует расхода количества аммиака, эквивалентного этому избытку. Весь имеющийся в растворе гидросульфат аммония переходит в нейтральную соль, которую затем необходимо прокалить для рекуперации выщелачивающего агента — гидросульфата аммония. Очевидно, что прямое выделение железа приводит к нерациональным расходам вещества и энергии. Для решения этой проблемы требуется метод, позволяющий сначала разделить кислую соль на кислоту и нейтральный сульфат аммония, осадить из нейтральной части гидроксид железа и соосаждающиеся с ним примеси, а затем объединить кислый и нейтральный растворы. Принципиальная возможность разделения гидросульфата аммония в растворе на сульфат и кислоту впервые была показана в работах [14, 15] с помощью предложенного нами модифицированного метода удерживания кислоты (Modified Acid Retardation — MAR) [12, 13]. Разделение проводится за счет ситового эффекта — различия в размерах гидратированных ионных пар солей и молекул кислот из концентрированных растворов на нанопористых сорбентах: гелевых анионитах или сверхсшитом полистироле. Стадия разделения включена в общий циклический процесс, как показано на рис. 1.

В процессе, схема которого показана на рис. 3, используется сильноосновный гелевый анионит с порами менее 5 нм, переведенный в сульфатную форму, чтобы исключить какие-либо ионообменные реакции. По сути используется ситовой нанопористый реактор,

в котором нет химических реакций. На первой стадии процесса (I) перерабатываемый раствор, содержащий гидросульфат аммония, пропускается снизу вверх через колонну, при этом кислота удерживается, а раствор сульфата с небольшой примесью кислоты (pH 3) проходит через загрузку. На второй стадии (II) через колонну пропускается сильноразбавленный раствор серной кислоты (pH 2) в направлении сверху вниз с вытеснением существенно более концентрированного раствора серной кислоты в смеси с гидросульфатом аммония. Затем процесс повторяется, для его осуществления не требуется использование химических реагентов, кроме небольших количеств серной кислоты, составляющих менее 1–2% от кислоты, содержащейся в основном потоке.

Пример повторяющегося циклического процесса разделения компонентов в системе $\text{NaHSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ в колонне с гелевым анионитом в лабораторном масштабе представлен на рис. 4. Для наглядности выходные кривые железа и алюминия приведены с 10-кратно увеличенными значениями концентраций. Из колонны сначала выходит разбавленный (pH 2) раствор серной кислоты, оставшийся с предыдущего цикла и возвращаемый для использования в следующем цикле, затем раствор сульфата аммония (I'), направляемый на выделение железа и других примесей аммиаком, после этого выходят смешанные растворы (I'') и (II') с составом, близким к исходному перерабатываемому раствору, в связи с чем они возвращаются

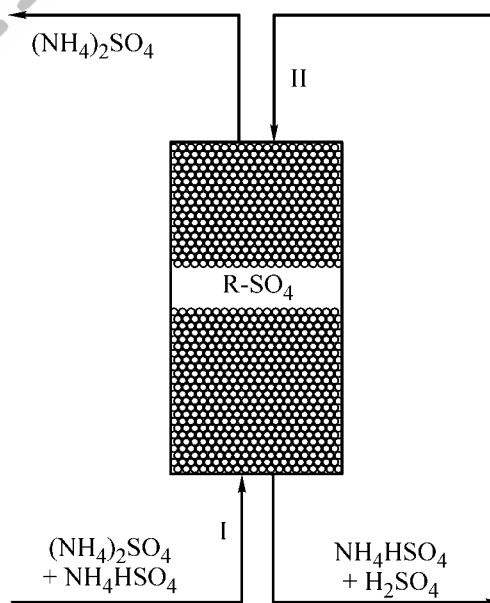


Рис. 3. Схема осуществления MAR-процесса.
I — сорбция, II — десорбция сильноразбавленным раствором кислоты.

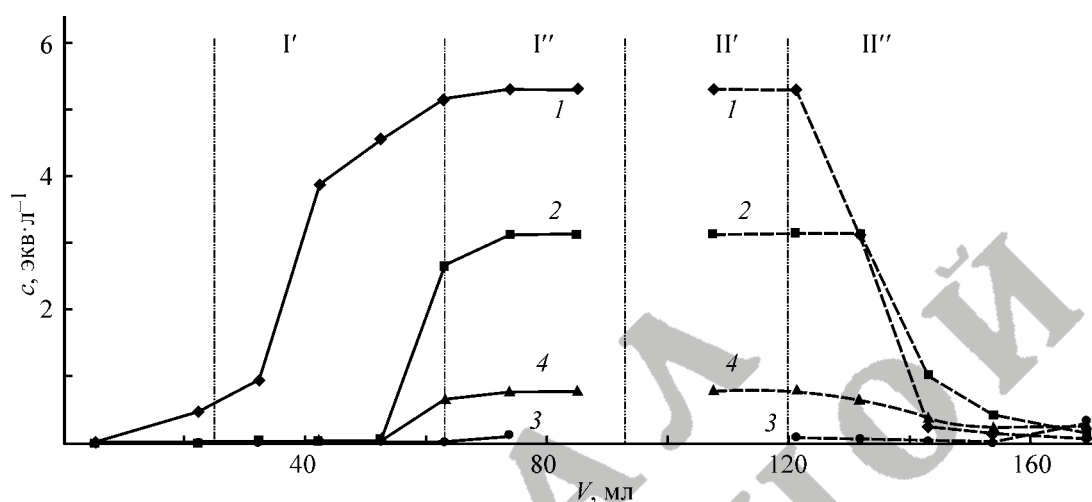


Рис. 4. Разделение компонентов модифицированным методом удерживания кислоты после отделения алюминиевых квасцов из раствора разложения нефелина на сильноосновном анионите АВ-17х8 в сульфатной форме.

$T = 65^\circ\text{C}$, $V_{\text{ионита}} = 45$ мл, $S_{\text{сеч}} = 2.5$ см², скорость пропускания раствора — 60 мл·ч⁻¹.
1 — аммонийная соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или NH_4HSO_4 , 2 — H_2SO_4 , 3 — Al ($c \cdot 10$), 4 — Fe ($c \cdot 10$).
I — разделение; II — вытеснение.

на вход в колонну. На последнем этапе получается сильноокислая смесь серной кислоты и раствора гидросульфата аммония, которые в итоге возвращаются на стадию 6 (рис. 1) для приготовления выщелачивающего агента, используемого в следующем цикле.

Алюмоаммонийные квасцы после их выделения имеют состав, характеризующийся соотношением массового содержания компонентов $\text{Al}:\text{Fe} = (40-60):1$ в зависимости от используемого сырья. Для дальнейшей очистки квасцы растворяют в чистой воде (конденсате после выпарных аппаратов), как показано на рис. 1. Среди возможных вариантов глубокой очистки такого раствора нами был выбран сорбционный метод селективного выделения железа на хелатообразующей ионообменной смоле с аминокметилфосфоновыми функциональными группами. Выходные кривые сорбции, представленные на рис. 5, свидетельствуют о том, что алюминий, несмотря на его избыточную концентрацию, практически не поглощается сорбентом. На рисунке показаны выходные кривые полного (доведенного до равновесия) сорбционного процесса. В реальной технологии процесс останавливается после «проскока» железа на определенном уровне, отвечающем требованиям по чистоте к конечному продукту — глинозему. Десорбция железа из сорбента для его повторного использования проводится раствором серной кислоты (рис. 6). При содержании алюминия в исходном растворе, почти на 2 порядка превышающем содержание железа, на колонке сорбируется (и теряется) количество алюминия, сравнимое с количеством железа.

Использование данного сорбционного метода позволяет получать раствор, из которого при воздействии аммиака при $\text{pH} > 6$ выделяется высокочистый гидроксид алюминия. Прокатка последнего при 600°C позволяет получить конечный продукт ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), соответствующий требованиям к глинозему квалификации Г00. Пример состава получаемого продукта показан в табл. 3.

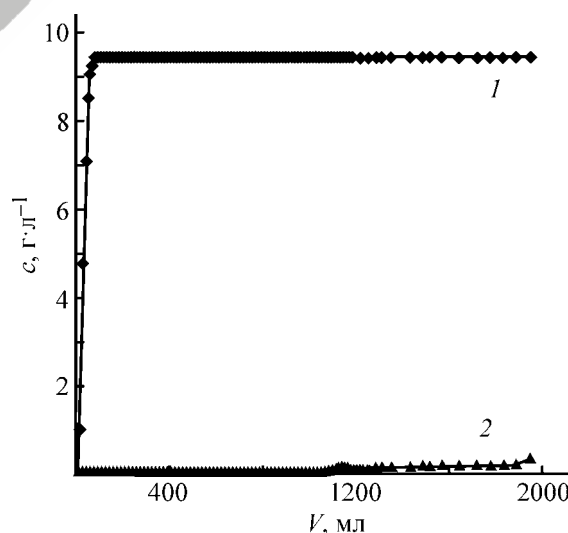


Рис. 5. Сорбция железа хелатообразующим ионитом IOX C-500 из водного раствора квасцов с $c(\text{Fe}) = 0.3$ и $c(\text{Al}) = 16.42$ г·л⁻¹.

$V_{\text{ионита}} = 38$ мл, $S_{\text{сеч}} = 3.5$ см², скорость пропускания раствора — 200 мл·ч⁻¹.
1 — Al , 2 — Fe .

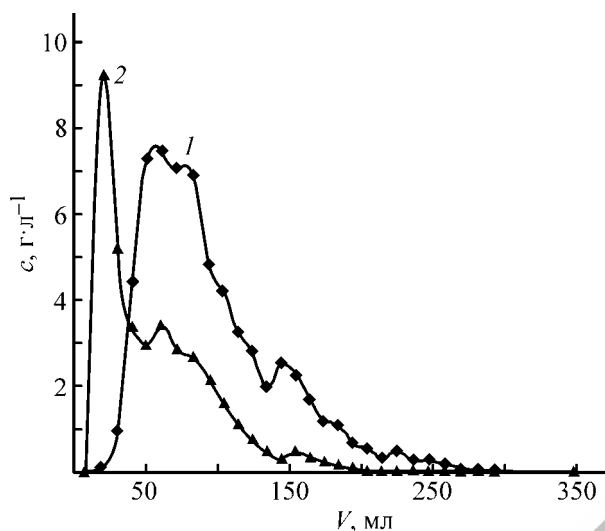


Рис. 6. Десорбция компонентов 1 и 2 раствором серной кислоты после отработки ионита IOX C-500.

Скорость пропускания раствора — 80 мл·ч⁻¹.

1 — Al, 2 — Fe.

Некоторые общие (расчетные) технико-экономические показатели предложенного гидросульфатного процесса по затратам химических реагентов, а также тепловой энергии показывают его перспективность, в частности, в сравнении с показателями действующих в нашей стране производств по переработке нефелинового концентрата. Наиболее важным, на наш взгляд, преимуществом предлагаемого процесса, в котором обеспечивается замкнутый цикл с рекуперацией выщелачивающего реагента, является отсутствие необходимости перевозок сырьевых материалов или химических веществ на дальние расстояния, что имеет большое значение для развития промышленности в регионах Арктики.

Таблица 3

Состав конечного продукта, глинозема, после прокалки гидроксида алюминия

Примесь	Массовая доля примеси, %	
	глинозем марки Г-00	пример образца
SiO ₂	0.02	0.010
Fe ₂ O ₃	0.03	0.025
TiO ₂ + V ₂ O ₅ + Cr ₂ O ₃ + MnO	0.01	0.011
ZnO	0.01	0.008
P ₂ O ₅	0.002	< 0.001
Na ₂ O + K ₂ O	0.4	0.14

Выводы

Возможно осуществление кругового процесса переработки глиноземсодержащего сырья с использованием гидросульфата аммония, в котором реализуется замкнутый цикл по гидросульфату аммония. Переработку боксита рационально осуществлять в автоклавном режиме в температурном интервале 120–130°C, в то время как нефелиновый концентрат и каолиновую глину можно перерабатывать при атмосферном давлении при 90–100°C. При выделении двойных аммонийных солей из кислых растворов наблюдается противоположно направленная зависимость распределения алюминия и железа от концентрации сульфата. Макрокомпонент количественно и селективно выделяется в твердую фазу при повышении концентрации раствора. Для разделения компонентов может быть использован модифицированный метод удерживания кислоты (MAR-процесс), основанный на разделении кислот и солей в нанопористом реакторе, что позволяет существенно уменьшить расходы реагентов. Сорбционный метод глубокой очистки от железа растворов алюмоаммонийных квасцов позволяет получить конечный продукт, соответствующий требованиям к металлургическому глинозему.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН I.55П «Арктика — научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития (2018–2019)».

Конфликт интересов

Р. Х. Хамизов входит в редакционную коллегию Журнала прикладной химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Хамизов Руслан Хажсетович, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8146-8910>

Зайцев Виктор Анатольевич, к.г.-м.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5599-5760>

Груздева Александра Николаевна, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4838-558X>

Крачак Анна Наумовна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3056-3723>

Рарова Ирина Григорьевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6781-5138>

Власовских Наталья Сергеевна, к.т.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6611-6669>
 Морошкина Лилия Петровна,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7118-2011>

Список литературы

- [1] Пат. РФ 2471010 (опубл. 2012). Способ извлечения алюминия и железа из глиноземистых руд.
- [2] *Senyuta A. S., Panov A. V., Suss A. G., Layner Yu. A.* Innovative technology for alumina production from low-grade raw materials // *Light Metals*. 2013. P. 203–208. https://doi.org/10.1007/978-3-319-65136-1_36
- [3] *Valeev D. V., Lainer Yu. A., Mikhailova A. B., Dorofievich I. V., Zhelezny M. V., Gol'dberg M. A., Kutsev S. V.* Reaction of bauxite with hydrochloric acid under autoclave conditions // *Metallurgist*. 2016. V. 60. N 1–2. P. 204–211. <https://doi.org/10.1007/s11015-016-0274-y>
- [4] Pat. US 1493320 (publ. 1924). Process for manufacturing aluminum hydroxide.
- [5] *Li L., Wu Y., Liu Y.* Extracting alumina from low grade bauxite with ammonium bisulfate leaching // *Light Metals*. 2014. P. 131–134. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48144-9_23
- [6] *Khamizov R. Kh., Vlasovskikh N. S., Moroshkina L. P., Khamizov S. Kh.* Scientific grounds and prospects for closed-circuit processing of alumina-containing raw materials with the decomposition of salt and acid-salt types // *Proceedings 32th Int. ICSOBA Conf. «New Challenges of Bauxite, Alumina and Aluminium Industry and Focus on China»*. 2014. P. 249–258.
- [7] *Wang R.-C., Zhai Y.-C., Ning Z.-Q.* Thermodynamics and kinetics of alumina extraction from fly ash using an ammonium hydrogen sulfate roasting method // *Int. J. Min. Metallurgy Mater.* 2014. V. 21. N 2. P. 144–149. <https://doi.org/10.1007/s12613-014-0877-x>
- [8] *Grim R. E.* Applied clay mineralogy // *Science*. 1962. V. 136. N 3519. P. 335–345. <https://doi.org/10.1126/science.136.3519.870-a>
- [9] *Bayer G., Kahr G., Mueller-Vonmoos M.* Reactions of ammonium sulphates with kaolinite and other silicate and oxide minerals // *Clay Minerals*. 1982. V. 17. P. 271–283. <https://doi.org/10.1180/claymin.1982.017.3.01>
- [10] *O'Connor D. J.* Alumina extraction from non-bauxitic materials. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1988. P. 159.
- [11] *Yao Z. T., Xia M. S., Sarker P. K., Chen T.* A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China // *Fuel*. 2014. V. 120. P. 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.003>
- [12] *Khamizov R. Kh., Vlasovskikh N. S., Moroshkina L. P., Krachak A. N., Gruzdeva A. N., Khamizov S. Kh.* Acid retardation method of separation for closed-circuit processing of alumina-containing raw materials with the use of salt-acid digestion // *Сорбцион. хроматогр. процессы*. 2017. Т. 17. № 6. С. 31–36. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/448>
- [13] Пат. РФ 2574247 (опубл. 2016). Способ переработки глиноземсодержащего сырья и способ вскрытия глиноземсодержащего сырья при его переработке.
- [14] *Khamizov R. Kh., Tikhonov N. A., Krachak A. N., Gruzdeva A. N., Vlasovskikh N. S.* Separation of concentrated acid and salt solutions in nanoporous media as the basis for a new technology of processing of phosphorus-containing raw materials // *Geochem. Int.* 2016. V. 54. N 13. P. 1223–1238. <https://doi.org/10.1134/S0016702916130085>
- [15] *Хамизов Р. Х., Козарко Л. Н., Власовских Н. С., Морошкина Л. П., Крачак А. Н., Груздева А. Н., Зайцев В. А.* О возможности разделения бисульфата аммония на сульфат и кислоту в циклическом процессе солевой переработки глиноземсодержащего сырья // *ДАН*. 2018. Т. 481. № 2. С. 166–168. <https://doi.org/10.31857/S086956520001196-8> [*Khamizov R. Kh., Kogarko L. N., Vlasovskikh N. S., Moroshkina L. P., Krachak A. N., Gruzdeva A. N., Zaytsev V. A.* On the possibility of separation of ammonium bisulfate into sulfate and acid in the cyclic salt-type processing of alumina-containing raw materials // *Doklady Chem.* 2018. V. 481. N 1. P. 157–159. <https://doi.org/10.1134/S0012500818070042>].

ЭЛЕКТРОЛИЗ С УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНИСТЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

© В. К. Варенцов, В. И. Варенцова

Новосибирский институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18
E-mail: vvk@ngs.ru

Поступила в Редакцию 22 апреля 2019 г.

После доработки 23 января 2020 г.

Принята к публикации 19 марта 2020 г.

Приведены результаты исследований электроизвлечения платиновых металлов на электроды из углеродных волокнистых материалов из растворов, образующихся при переработке медно-никелевых руд, золото- и серебросодержащих концентратов (аффинажа золота и серебра), платино-рениевых катализаторов, имитационных растворов утилизации отработанного ядерного топлива. Используются комбинированные схемы, включающие электролиз с углеродными волокнистыми электродами, анодную лабильзацию соединений платиновых металлов, экстракцию и ионный обмен. Извлечение платиновых металлов до низких остаточных концентраций реализовано из различных растворов: сернокислых, солянокислых, солянокислых с тиомочевинной, аммонийных, азотно-азотистокислых, азотнокислых. Использован электролиз с постоянным и переменным токовыми режимами, а также схемы осаждение–анодное растворение, осаждение–растворение за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы углеродный волокнистый материал–сплав металлов–раствор электролита. Ряд процессов успешно опробован в опытно-промышленном и промышленном масштабах. Испытания проводили на опытно-промышленных электролизерах с углеродными волокнистыми электродами, разработанных совместно со специальным конструкторским бюро горнообогатительного оборудования.

Ключевые слова: платиновые металлы; электроизвлечение; растворы; углеродные волокнистые электроды; минеральное и техногенное сырье; промышленные испытания

DOI: 10.31857/S0044461820070154

Основной сырьевой базой платиновых металлов являются сульфидные медно-никелевые руды. При их переработке на различных стадиях технологического процесса получают концентраты, растворы и шламы, содержащие платиновые металлы, золото, серебро, цветные металлы [1, 2]. Выделение платиновых металлов из концентратов осуществляется на аффинажных предприятиях по технологиям, предусматривающим перевод металлов в раствор и их селективное выделение различными методами.

Наряду с этим платиновые металлы содержатся в шламах и растворах аффинажа золота и серебра (отработанные электролиты, промывные растворы). Источником дополнительного поступления в про-

мышленность платиновых металлов является вторичное сырье: отработанные катализаторы, изделия электронной техники, отработанные электролиты, промывные растворы гальванотехники и др. [2–7]. Отдельно следует отметить азотно-азотистокислые растворы, образующиеся при переработке отработанного ядерного топлива, содержащие платину, родий, рутений и различные металлы [8].

Многообразие и сложный ионный состав растворов: солянокислые, сернокислые, солянокислые с тиомочевинной, аммонийные, азотно-азотистокислые растворы — обуславливают необходимость разработки процессов, сочетающих различные способы выделения платиновых металлов: экстракция, хи-

мическое осаждение, ионный обмен, электролиз и др. [1–8]. Перспективным является электролиз, обеспечивающий в одну стадию получение продукта в виде металла или сплава металлов. Для растворов с низким содержанием металлов в растворе перспективно использование электролиза с проточными трехмерными электродами, в частности, с электродами из углеродных волокнистых материалов. Электролиз может использоваться как самостоятельно, так и в комбинации с экстракцией или ионным обменом. Хорошо зарекомендовал себя в процессах электроосаждения золота, серебра и цветных металлов из различных растворов электролиз с электродами из углеродных волокнистых материалов [9, 10].

Настоящая работа посвящена исследованию извлечения платиновых металлов из растворов переработки минерального и вторичного сырья с использованием электролиза с углеродными волокнистыми электродами.

Экспериментальная часть

Методика экспериментов электроизвлечения платиновых металлов на углеродные волокнистые электроды аналогична использованной при электроосаждении золота, серебра и других металлов из растворов [9, 10]. Катодную поляризацию проводили от источника постоянного тока типа Б-5-49 или ТЭС-50 в условиях циркуляции раствора, содержащего платиновые металлы, сквозь объем электрода в ячейках специальной конструкции с габаритной катодной поверхностью 2 и 30 см² [10]. В качестве катода использовали углеродные волокнистые материалы различной электропроводности: высокоэлектропроводные — ВИНН-250, НТМ-200, низкоэлектропроводные — НТ-1, КНМ, ВВП-66-95, НТМ-100 [10]; в качестве анода — платину или платинированный титан. Электродные пространства в большинстве случаев разделялись ионообменной мембраной МК-40-2Л. Поляризационные исследования проводили при 25°C на полярографе типа РА-2 с платиновым или графитовым микроэлектродом с обновляемой поверхностью. Электроды сравнения — насыщенный хлор-серебряный или каломельный электрод. Значения потенциалов, приведенные в статье, даны в водородной шкале. Электролиз в потенциостатических условиях проводили с использованием потенциостата типа П-5848 или ПИ-50 на плоских электродах.

Углеродные волокнистые катоды с платиновыми металлами перерабатывали различными методами: пирометаллургической обработкой (озоление и плав-

ка) с получением сплава металлов; анодным растворением металлов в растворах электролитов; растворением металлов за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы металл–углеродный волокнистый материал–раствор электролита.

Содержание платиновых и цветных металлов, золота и серебра в растворах определяли атомно-абсорбционным и (или) спектральным методами. Содержание металлов в катодных осадках при переработке растворов аффинажа золота и серебра определяли пробирным методом. Наличие осадка платиновых металлов на катоде и его качество контролировали электронно-микроскопическим методом.

Исследования выполнены на модельных и промышленных растворах, образующихся в различных технологических процессах переработки минерального и техногенного сырья, в ряде случаев непосредственно на предприятиях (Норильский горно-металлургический комбинат, Новосибирский завод цветных металлов).

Было изучено электроизвлечение платиновых металлов из следующих растворов:

- растворы переработки минерального сырья — медно-никелевых руд (табл. 1);

- растворы, получающиеся при аффинаже золота и серебра: отработанные электролиты и промывные растворы, растворы выщелачивания анодного шлама, реэкстракты, полученные при извлечении платиновых металлов из растворов аффинажа золота и серебра (табл. 2);

- растворы переработки отработанных платиновых катализаторов (табл. 2);

- растворы, образующиеся при утилизации отработанного ядерного топлива — имитационные водно-хвостовые растворы, в том числе реэкстракты, полученные при извлечении палладия из этих растворов (составы растворов приведены далее по тексту).

Растворы характеризуются сложным составом, концентрация платиновых металлов, как правило, значительно меньше концентрации сопутствующих металлов.

Промышленные испытания процесса электроизвлечения платиновых металлов на углеродные волокнистые электроды из солянокислых растворов аффинажа золота (табл. 2) проводили на установке ЭУЭ (ТУ 246-0608-91), включающей электролизер ЭУ-5В с пятью катодными камерами с суммарной катодной поверхностью 0.7 м² и шестью анодными камерами. Электродные камеры разделены ионообменными мембранами МК-40-2Л, аноды — платинированный титан.

Таблица 1

Составы растворов, образующихся в процессе переработки минерального сырья, содержащего платиновые элементы

Компонент	Концентрация вещества в растворе, г·л ⁻¹			
	раствор ванн анодного растворения никеля	раствор выщелачивания анодного шлама после рафинирования меди	раствор выщелачивания пылей уноса после цементации серебра	раствор выщелачивания концентрата
Pt	0.009		0.0025	0.08
Pd	0.003		0.006	0.170
Rh	0.003	0.001		0.080
Ru	0.006	0.005		0.020
Ir	0.015	0.004		0.004
Au	0.001	0.001		
Ag	0.035	0.150	0.01	
Ni	90.0	45.0	0.008	9.20
Cu	0.90	55.0	0.10	10.40
Fe	1.50	5.00		
Se	0.015			
NaOH			5.0	
Na ₂ SO ₃			108.0	
H ₂ SO ₄	80.0	35.0		120.0

Таблица 2

Растворы, образующиеся в технологии аффинажа золота и серебра и переработки платино-рениевых катализаторов

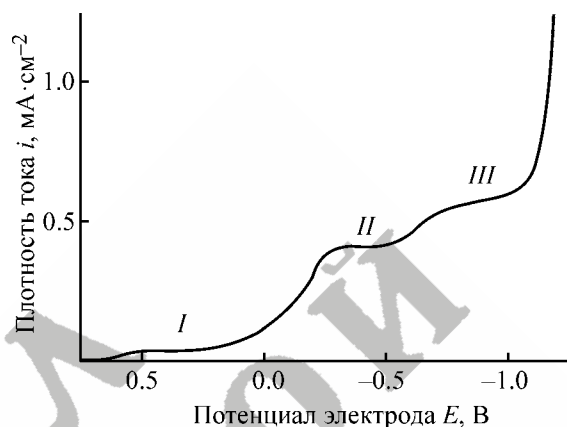
Компонент	Концентрация вещества в растворе, г·л ⁻¹					
	отработанные электролиты и промывные растворы аффинажа золота	промывные растворы аффинажа серебра	резкстракты, полученные при извлечении платиновых металлов из растворов			растворы выщелачивания анодного шлама
Au	62.50–0.44	0.496–0.004			0.230	1.505
Ag		1.0–0.1			0.018	0.147
Pd	22.40–0.06	0.1–0.001	0.615	0.025	0.025	0.250
Pt	11.10–0.02	0.092–0.004				0.500
Rh		0.050–0.4				
Cu	11.0–0.06	55.0–11.0				7.9
Ni	0.3–0.02	0.025	0.115	0.025	0.500	1.60–0.25
Te	0.4–0.02			0.001	0.007	
Zn	0.3–0.02				7.9	
Fe	4.2–1.5	0.390				3.26
Cd		16.0				
Re						0.25
Al						25.0
HCl	110–2.0		18.75	18.75	20.0	110
HNO ₃		12.6–6.3				
NH ₄ Cl			100			
NH ₄ NO ₃			20			
TM				38.0		
						37.5–18.7

Обсуждение результатов

Ток, проходящий через углеродный волокнистый электрод в перечисленных выше растворах, может расходоваться на ряд катодных реакций: реакции, предшествующие или параллельно протекающие с процессом осаждения платиновых металлов, равновесные потенциалы которых положительнее или сравнимы с равновесными потенциалами платиновых металлов, например, реакции восстановления кислорода, трехзарядного железа, нитрит- и нитрат-ионов, осаждения золота, серебра, теллура; реакции, равновесные потенциалы которых отрицательнее равновесных потенциалов платиновых металлов, — осаждение цветных металлов, интенсивное выделение газообразного водорода.

Необходимость избирательного электроизвлечения платиновых металлов накладывает ограничения на токовый режим, а следовательно, на производительность процесса и обусловливается реакциями осаждения цветных металлов и (или) выделения газообразного водорода. Поскольку электрохимический процесс протекает по всей толщине углеродного волокнистого материала, важным является обеспечение таких условий электролиза, при которых во всем объеме электрода протекало бы осаждение преимущественно платиновых металлов. При этом подбираются условия электролиза, при которых на наиболее «нагруженных» участках электрода, т. е. с наиболее высоким потенциалом, не осаждаются цветные металлы и интенсивно не выделяется водород.

Для оценки принципиальной возможности преимущественного электроосаждения платиновых металлов при минимальном (или отсутствии) влиянии процессов осаждения цветных металлов и (или) выделения водорода проведены поляризационные исследования на модельных и реальных растворах. Для ряда растворов проведен электролиз в потенциостатических условиях на плоских электродах.



Катодная поляризационная кривая раствора состава (г·л⁻¹): Pt — 0.080, Pd — 0.170, Cu — 10.4, Ni — 9.2, H₂SO₄ — 100; $E_{ст} = +0.854$ В (н.в.э.).

Наиболее показательными явились данные, полученные при совместном восстановлении платины и палладия из сернокислого раствора, содержащего медь и никель.

Катодная поляризационная кривая характеризуется тремя областями потенциалов, в которых величина плотности тока незначительно зависит от потенциала электрода (см. рисунок). Предположительно, в первой области потенциалов происходит электроосаждение платины и палладия, во второй — меди, в третьей — никеля.

Для подтверждения предположения об электроосаждении палладия и платины в этой области потенциалов были проведены исследования в потенциостатических условиях на плоских электродах и проанализировано изменение состава раствора. В первой области потенциалов (рис. 1) электроосаждаются платина и палладий, медь и никель в этой области потенциалов не осаждаются (табл. 3).

Поляризационные исследования растворов (табл. 1 и 2) показали, что область потенциалов осаждения платиновых металлов, предшествующая осаждению цветных металлов и интенсивному выделению водо-

Таблица 3

Изменение состава раствора при электролизе в потенциостатических условиях
Исходный состав раствора (г·л⁻¹): Pt — 0.080, Pd — 0.170, Cu — 10.4, Ni — 9.2, H₂SO₄ — 100;
 $E_{ст} = +0.854$ В (н.в.э.)

Потенциал электрода E (н.в.э.), В	Концентрация металлов в растворе, г·л ⁻¹			
	Pt	Pd	Cu	Ni
0.554	0.0054	0.0013	10.30	9.20
0.404	0.0064	0.0014	10.50	9.15
0.354	0.0064	0.0012	10.50	9.20

рода, изменяется в широком интервале потенциалов и может достигать 0.8–0.9 В.

Наличие в растворах дополнительного комплексообразователя, например, тиомочевины смещает стационарный потенциал платинового или палладиевого электродов в отрицательную сторону на 350–400 мВ при исходном значении +(680–780) мВ.

Поскольку концентрация ионов платиновых металлов в растворах, как правило, много меньше концентрации ионов цветных металлов, достижение потенциала выделения цветных металлов приведет к быстрому заполнению углеродного волокнистого электрода осадком этих металлов и прекращению осаждения металлов в объеме электрода. Поэтому основным условием извлечения платиновых металлов является обеспечение их осаждения по всему объему электрода при потенциалах положительнее потенциала выделения цветных металлов на наиболее «нагруженных» участках электрода. Учитывая результаты исследований закономерностей функционирования углеродных волокнистых электродов [9, 10], для извлечения платиновых металлов из указанных выше растворов использовали электроды малой толщины 1–3 мм. Такие электроды обеспечивают минимальную разницу потенциала по толщине электрода, следовательно, возможность отделения платиновых металлов от присутствующих в растворе цветных металлов и уменьшение отрицательного влияния реакции выделения водорода на электроизвлечение платиновых металлов.

Ниже приведены результаты исследований электроизвлечения платиновых металлов для следующих растворов: сернокислые растворы, образующиеся при переработке медно-никелевых руд; отработанные электролиты и промывные растворы, получающиеся при аффинаже золота и серебра, растворы выщелачивания анодного шлама; резэкстракты, полученные при извлечении платиновых металлов из растворов, аффинажа золота и серебра; растворы переработки

отработанных платино-рениевых катализаторов; растворы, образующиеся при утилизации отработанного ядерного топлива — имитационные водно-хвостовые растворы, в том числе резэкстракты, полученные при извлечении палладия из этих растворов.

Приведенные в табл. 4 результаты показывают, что в начальный период электролиза (~60 мин) из раствора извлекаются только платина и палладий. В дальнейшем в результате перераспределения потенциала по объему электрода и смещения его в отрицательную сторону электроосаждается медь (ее концентрация в растворе уменьшается), осадок приобретает розовый цвет. При этом электроосаждения никеля не выявлено.

Результаты исследований, выполненных на предприятии на лабораторных установках, показали возможность электроизвлечения платиновых металлов из растворов: ванн анодного растворения никеля, выщелачивания анодного шлама после рафинирования меди, выщелачивания пылей уноса после цементации серебра (табл. 1) — на 90–98% на углеродные волокнистые электроды с низкой электропроводностью.

Незначительное включение цветных металлов в катодный осадок, имевшееся в ряде случаев, можно существенно снизить или избежать, изменяя величину тока в процессе электролиза. Например, при таком режиме электролиза остаточная концентрация платиновых металлов в сернокислом растворе (табл. 1) менее $0.00005 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, медь и никель в осадке не обнаружены.

Эффективность электроизвлечения металлов из растворов аффинажа золота зависит от вида углеродного волокнистого материала (НТМ-200, ВИНН-250, НТ-1, ВВП-66-95), габаритной плотности тока ($100\text{--}1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$), концентрации соляной кислоты ($92\text{--}150 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$), скорости циркуляции раствора ($2.0\text{--}4.2 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) (табл. 2). Найдены условия электролиза и вид углеродного волокнистого материала, обеспечивающие эффективное электроизвлечение

Таблица 4

Изменение концентрации платины и палладия при их электроизвлечении из сернокислого раствора
Катод — ВВП-66-95; плотность тока $330 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$; исходный состав раствора ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): Pt — 0.080, Pd — 0.170, Cu — 10.4, Ni — 9.2, H_2SO_4 — 100; $E_{\text{ст}} = +0.854 \text{ В}$ (н.в.э.)

Металл	Изменение концентрации металлов в растворе, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$, при времени электролиза, мин				
	0	30	60	90	120
Pt	0.080	0.015	0.005	0.0023	0.0015
Pd	0.170	—	0.004	0.0019	0.0010
Cu	10.1	10.0	10.2	8.1	6.4
Ni	10.6	10.8	10.7	10.6	10.6

платиновых металлов более чем на 99.5%: габаритная плотность тока $1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, скорость циркуляции раствора $3 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, углеродный волокнистый материал ВИНН-250. Платиновые металлы осаждаются совместно с золотом, скорость осаждения палладия больше, чем платины, совместно с платиновыми металлами осаждается теллур. Степень извлечения металлов, их содержание в катодном осадке зависят от состава раствора, режима электролиза.

Результаты промышленных испытаний подтвердили данные лабораторных исследований. Наряду с золотом полностью извлекаются платина и палладий. Пробирный анализ сплавов катодных осадков показал наличие в них золота, платины, палладия и родия (табл. 5). Технология и установка были приняты в эксплуатацию.

Наряду с электроизвлечением платиновых металлов из указанных солянокислых растворов аффинажа золота изучено их извлечение из резкстрактов, полученных при электролизе этих растворов (табл. 2). Найдены условия, обеспечивающие полное извлечение платиновых металлов из этих растворов на углеродные волокнистые материалы с низкой электропроводностью при плотностях тока не более $1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Установлено, что скорость извлечения палладия из этих растворов больше, чем платины.

Исследовано электроосаждение благородных металлов (золото, серебро, платина, палладий, родий) из азотнокислых растворов аффинажа серебра (табл. 2) на углеродные волокнистые катоды с низкой электропроводностью. Учитывая высокое содержание цветных металлов и необходимость преимущественного электроизвлечения платиновых металлов, электролиз вели при низких плотностях тока ($70\text{--}200 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$). С целью повышения электропроводности раствора концентрацию азотной кислоты увеличили до $30 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Показано, что при электролизе в первую очередь осаждаются золото и платина, затем серебро, палладий, родий и теллур. Совместно с родием и теллуrom может осаждаться медь. Увеличение плотности тока и содержания азотной кислоты в растворе способствует более полному выделению благородных металлов. Найдены условия, обеспечивающие извле-

чение 95–99.9% благородных металлов без значительного включения в катодный осадок цветных металлов (не более 1–5%). Углеродный катод с осажденными металлами подвергали пирометаллургической переработке, содержание благородных металлов в катодном осадке 90–99% в зависимости от состава раствора и условия ведения процесса электролиза.

Особенностью растворов, образующихся при переработке отработанных катализаторов риформинга, является наличие в солянокислых растворах рения, который может восстанавливаться совместно с платиной (табл. 2). Исследовано влияние плотности тока ($250\text{--}1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$) на электроизвлечение платины на углеродные волокнистые материалы вида КНМ и ВИНН-250 при температуре раствора 25 и 50°C . Электроосаждение рения проводили при плотностях тока до $7500 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Результаты исследований позволили найти условия, обеспечивающие извлечение платины при низких плотностях тока до следовых остаточных концентраций без осаждения рения. Выявлено каталитическое влияние осадка платины на электроосаждение рения. Так, рений совместно с платиной начинает осаждаться при плотностях тока более $600 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, при отсутствии в растворе платины даже при плотности тока $2500 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ рений не осаждается. Увеличение температуры раствора до 50°C увеличивает скорость осаждения металлов, особенно платины.

Опытно-промышленные испытания процесса электроизвлечения платины и рения из солянокислых растворов переработки катализаторов риформинга проведены на пилотной установке. Установка состояла из электролизера, включающего две катодные и три анодные камеры кассетного типа с автономным питанием растворами, емкостей для католита (раствор, содержащий платину и рений) и анолита (раствор серной кислоты $30 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$). Аноды — платинированный титан, катодный материал — ВИНН-250. Электродные камеры разделены мембраной МК-40-2Л. Габаритная поверхность одного катода 122 см^2 .

Электроизвлечение платины проводили из раствора, содержащего ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): Pt — 0.19, Re — 0.26, HCl —

Таблица 5
Пробирный анализ сплава катодных осадков

Условия выделения металлов	Проба						Лигатура
	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Cu	
Лабораторные	901.86	1.13	6.26	18.66	—	1.40	70.69
Промышленные	954.90	—	0.13	0.55	0.01	—	44.41

18.5, HNO_3 — 3.2. Результаты испытаний показали, что платину можно извлекать из солянокислых растворов переработки катализаторов со степенью извлечения более 95% при комнатной температуре.

Одной из важных задач переработки отходов отработанного ядерного топлива является извлечение платиновых металлов: палладия, родия и рутения — из сложных по составу многокомпонентных водно-хвостовых растворов. Содержание компонентов в имитационном растворе ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): Pd — 0.11, Rh — 0.1, Ru — 0.05, Mo — 2.0, Zr — 1.8, La — 1.5, Fe — 1.0, Ni — 0.2, Sb — 0.001, Te — 0.1, Se — 0.2, Ag — 0.06, Cs — 1.25, Cr — 0.24, Ba — 0.9, Ce — 1.0, Sr — 1.8; HNO_3 — 3.0 моль $\cdot \text{л}^{-1}$; HNO_2 — 0.01 моль $\cdot \text{л}^{-1}$. Результаты анализа состава растворов и рассчитанных равновесных потенциалов окислительно-восстановительных реакций компонентов, входящих в эти растворы, показали возможность использования электролиза для извлечения Pd, Rh, Ru, Ag. Совместно с осаждением этих металлов возможны реакции восстановления ионов Fe, Mo, Sb. Предпочтительными являются электроды из углеродных волокнистых материалов, обладающие высокой реакционной поверхностью, химической, электрохимической и радиационной стойкостью в этих растворах.

Исследования проводили в нескольких вариантах.

1. Электроизвлечение платиновых металлов на углеродные волокнистые электроды как при их индивидуальном, так и при совместном (в том числе с серебром, сурьмой) присутствии в азотно-азотистокислых растворах. Исследование электроосаждения Pd, Rh, Ru, Ag, Sb в зависимости от условий электролиза (плотности тока, скорости потока раствора), вида углеродного волокнистого материала (ВИНН-250, КНМ, НТ-1) и состава раствора показали возможность их количественного извлечения на катоды из углеродных волокнистых материалов. Палладий, серебро и сурьма извлекаются до низких остаточных концентраций при низких плотностях тока (100–500 $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$). Родий и рутений при этом не извлекаются.

Установлено, что эффективность электроосаждения родия при его индивидуальном присутствии в растворе определяется формой его нахождения в растворе. Если для родия, находящегося в полиядерной форме, можно обеспечить степень извлечения до 98%, то для родия в форме $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ — не более 20% за 3.5–4 ч электролиза при плотности тока 5000 $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$. Наличие в растворе рутения и молибдена значительно снижает степень извлечения родия.

2. Электроизвлечение платиновых металлов из указанных выше имитационных азотно-азотистокис-

лых растворов на углеродные волокнистые электроды с последующим анодным растворением осадка металлов или растворением за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы углеродный волокнистый материал–платиновые металлы–раствор электролита и последующим электролитическим осаждением с целью отделения палладия от сопутствующих металлов, в том числе от родия и рутения. Для осуществления возможности раздельного электроизвлечения платиновых металлов из имитационных растворов использовали режимы электролиза с постоянной и изменяющейся в процессе электролиза габаритной плотностью тока (500–7500 $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$). Установлено, что Pd, Ag, Te можно извлечь более чем на 99% при относительно низких плотностях тока. Rh и Ru начинают осаждаться при плотностях тока более 2000 $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$, увеличение плотности тока до 5000 $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$ позволяет значительно увеличить извлечение родия и рутения. Изменения концентрации в растворе других указанных выше металлов, в частности Sb, Mo, Ni, Cr, La, находятся в пределах погрешности анализа.

Параллельно с осаждением платиновых металлов идет восстановление азотной кислоты. Негативное влияние на эффективность их осаждения оказывают ионы железа, молибдена, нитрит-ионы. Электролиз при плотностях тока 7000–7500 $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$ сопровождается образованием гидроксидов металлов (Sb, Mo, Ni, Cr, Fe, La), которые блокируют поверхность углеродного волокнистого электрода.

Анодное растворение сплава металлов, осажденных на углеродный волокнистый электрод, или растворение металлов в растворах соляной или азотной кислоты за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы углеродный волокнистый материал–сплав металлов–раствор кислоты позволили отделить палладий от большинства сопутствующих металлов. Последующее электроосаждение и растворение полученного осадка указанными методами обеспечило высокую очистку палладия. Дальнейшее электроизвлечение палладия в виде металлического осадка из этих растворов не представляет трудностей, содержание палладия в катодном осадке более 99.9%.

3. Электроизвлечение платиновых металлов электролизом на углеродные волокнистые электроды из реэкстрактов, образующихся при экстракционном методе выделения платиновых металлов из водно-хвостовых растворов. Исследования выполнены совместно с сотрудниками Института неорганической химии СО РАН. Реэкстракцию осуществляли растворами, содержащими NH_4OH — 3.0 моль $\cdot \text{л}^{-1}$, соли аммония ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): NH_4NO_3 — 7.5–100.0, NH_4HCO_3 — 30.0, NH_4Cl — 30.0 — в их различных комбинациях и соот-

ношении концентраций. Предварительно проведены специальные исследования электроизвлечения палладия на углеродный волокнистый электрод и плоские электроды из растворов, содержащих NH_4OH и аммонийные соли, моделирующих различные по составу реэкстракты, в том числе из растворов с добавлением экстрагента. Отрицательного влияния экстрагента на электроизвлечение палладия не выявлено. Также не выявлено отрицательного влияния электролиза (при электрорастворении палладия) на последующее экстракционное извлечение палладия [8].

При моделировании экстракционно-электрохимической схемы извлечения палладия из имитационных азотно-азотистокислых растворов исходный состав раствора следующий ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$): Pd — 1.076–0.920, Ag — 0.041–0.045, Sb — 0.012–0.014, Se — 0.016, Te — 0.245–0.270; HNO_3 — 3.0 моль $\cdot\text{л}^{-1}$, HNO_2 — 0.01 моль $\cdot\text{л}^{-1}$. Состав полученного реэкстракта, из которого осаждали палладий электролизом ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$): NH_4NO_3 — 10.0, Pd — 9.450–6.080, Ag — 0.070, Sb — <0.00002 , Se — <0.00002 , Te — <0.00001 ; NH_4OH — 3.0 моль $\cdot\text{л}^{-1}$. Электроизвлечение палладия и сопутствующих металлов из этого раствора проводили двумя методами: 1) основное количество палладия осаждали на плоский титановый катод до достижения концентрации палладия около 1.0 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$, оставшееся количество палладия извлекали на катод из углеродного волокнистого материала ВИНН-250; 2) электроизвлечение проводили в одну стадию на катод из углеродного волокнистого материала. В обоих случаях степень извлечения палладия более 99.5%. Последующее анодное растворение катодного осадка проводили в водном растворе HCl — 4.0 моль $\cdot\text{л}^{-1}$. Из полученного солянокислого раствора извлечение палладия осуществляли двумя методами: электрохимическим осаждением и экстракцией.

Результаты исследований процесса извлечения и аффинажа палладия из имитационных растворов при моделировании всей схемы, включающей двухстадийную экстракцию, электроизвлечение и электрорастворение катодного осадка металлов (от маточного раствора до получения труднорастворимого палладозамомина), подробно описаны в [8].

Платиновые металлы склонны к образованию инертных комплексных соединений, особенно характерных для иридия, родия, рутения, осмия, что значительно осложняет задачу их извлечения из промышленных растворов. Наиболее сложным является извлечение иридия, одним из основных источников которого являются ванны анодного растворения, в частности никеля и меди. Перспективным и интересным является использование анодной ла-

билизации прочных комплексных соединений платиновых металлов на электродах из углеродного волокнистого материала перед их сорбцией или экстракцией. Исследования по анодной лабилизации иридия проводили на модельных и реальных сернокислых растворах ванн анодного растворения никеля и меди. Результаты исследований позволили совместно с сотрудниками Института химии и химической технологии СО РАН разработать процесс извлечения иридия из сернокислого раствора. Раствор, содержащий иридий, циркулирует между электролизером и ионообменной колонкой: в электролизере происходит анодная лабилизация инертных форм иридия, в колонке — сорбция его лабильных форм.

Опытно-промышленные испытания технологии и аппаратуры процесса извлечения иридия из промышленных растворов проводили на Норильском горно-металлургическом комбинате. Испытания проводили с растворами, содержащими ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$): Ir — 0.015–0.020, H_2SO_4 — 80.0, Ni — 70.0, Cu — 0.2, Fe — 20.0 с добавкой NaCl — 30.0. Процесс состоял из двух стадий. На первой, предварительной стадии осуществляли окисление железа(II), раствор циркулировал между емкостью и электролизером. На второй стадии при окислении иридия раствор циркулировал между емкостью, электролизером и колонкой с ионообменной смолой. Использовали электролизер с одной анодной и двумя катодными камерами, габаритная поверхность анода 960 см^2 . Электродные камеры разделяли ионообменной мембраной МА-41-2Л. В качестве анодного материала использовали углеродный волокнистый материал марки НТМ-100, токоподвод — платинированный титан, катод — титановая пластина.

Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что разработанный процесс позволяет извлекать 95–97% иридия до остаточных концентраций менее 1 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$, содержание его в полученных концентратах (озоленной ионообменной смоле) — 4–19% (табл. 6). Следует отметить, что совместно с иридием из промышленных растворов сорбируются и другие присутствующие в растворе платиновые металлы: родий, рутений, платина, палладий (табл. 6). Можно предположить, что при анодной обработке раствора происходит лабилизация не только инертных форм иридия, но и других платиновых металлов, присутствующих в растворе.

Изменений показателей процесса электролиза в период промышленных испытаний вследствие возможных изменений состояния поверхности углеродного волокнистого материала при анодной поляри-

Таблица 6

Состав концентратов, полученных при проведении опытно-промышленных испытаний процесса извлечения иридия из сернокислых растворов

Ионит	Содержание в озолонном ионите, %					
	платина	палладий	родий	иридий	рутений	сумма платиновых металлов
АМП	0.33	0.13	0.40	10.30	1.53	12.67
АМП+AB-17	0.70	0.27	0.70	19.10	2.90	23.67

зации не выявлено. Электронно-микроскопические исследования образцов углеродных волокнистых анодов, использованных в промышленных испытаниях, также не выявили каких-либо изменений в их структуре.

Выводы

Таким образом, нами показана возможность эффективного применения электролиза с углеродными волокнистыми электродами для извлечения платиновых металлов из растворов, образующихся при переработке минерального и техногенного сырья. Для извлечения платиновых металлов на углеродные волокнистые электроды из сложных по составу растворов необходимо использовать электролиз с постоянным и переменным токовыми режимами, двух- и трехстадийный электролиз, включающий электроосаждение, анодное растворение выделившихся металлов, а также растворение за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы углеродный волокнистый материал–сплав металлов–раствор электролита. Это обеспечивает отделение платиновых металлов от сопутствующих металлов, например, платины и палладия от меди и никеля (сернокислые растворы), платины от рения (солянокислые растворы), палладия от родия и рутения (азотно-азотистокислые растворы). Электролиз с углеродными волокнистыми электродами может использоваться как самостоятельно, так и в сочетании с ионным обменом и экстракцией и позволяет обеспечить низкие остаточные концентрации и высокую степень извлечения платиновых металлов до 95–99.9%.

Результаты лабораторных исследований и промышленных испытаний показали высокую эффективность технологии, совмещающей анодную электрохимическую лабильзацию соединений платиновых металлов на анодах из углеродных волокнистых материалов и последующее их сорбционное или экстракционное концентрирование.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Варенцов Валерий Константинович, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8622-9364>

Варенцова Валентина Ивановна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1128-9877>

Список литературы

- [1] Касиков А. Г., Дворникова А. М., Кишуманева Е. С., Тюкин А. П. Экстракционное извлечение палладия из растворов гидрохлоридного выщелачивания первичного платинометалльного концентрата // Цв. металлы. 2018. № 7. С. 51–56.
<https://doi.org/10.17580/tsm.2018.07.08>
- [2] Андреев Ю. В., Петров Г. В., Грейвер Т. Н., Ковалев В. Н. Извлечение металлов платиновой группы при переработке традиционного и нетрадиционного платиносодержащего сырья // Тр. СПбГТУ. 2009. № 510. С. 58–61.
- [3] Jayakumar M., Venkatesan K. A., Srinivasan T. G., Vasudeva Rao P. R. Extraction–electrodeposition (EX–EL) process for the recovery of palladium from high-level liquid waste // J. Appl. Electrochem. 2009. V. 39. N 10. P. 1955–1962.
<https://doi.org/10.1007/s10800-009-9905-3>
- [4] Gupta B., Singh I., Mahandra H. Extraction and separation studies on Pt(IV), Ir(III) and Rh(III) using sulphur containing extractant // Separation Purification Technol. 2014. V. 132. P. 102–109.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.045>
- [5] Giridhar P., Venkatesan K. A., Srinivasan T. G., Rao P. R. V. Extraction of fission palladium by Aliquat 336 and electrochemical studies on direct recovery from ionic liquid phase // Hydrometallurgy. 2006. V. 81. N 1. P. 30–39.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.10.001>
- [6] Wojnicki M., Paclawski K., Rudnik E. Kinetic studies of the removal of Pt(IV) chloride complex ions from

- acidic aqueous solutions using activated carbon // Hydrometallurgy. 2011. V. 110. N 1–4. P. 56–61. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1151-9>
- [7] *Paderewski-Piekut M., Baczyńska M., Regel-Rosocka M., Wiśniewski M.* Trihexyl(tetradecyl) phosphonium bromide as extractant for Rh(III), Ru(III) and Pt(IV) from chloride solutions // Chem. Papers — Slovak Acad. Sci. 2015. V. 70. N 4. P. 454–500. <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0223>
- [8] *Татарчук В. В., Дружинина В. В., Корда Т. М., Варенцов В. К., Ренард Э. В., Торгов В. Г.* Апробация экстракционного процесса и аффинажа осколочного палладия из имитационных нитратно-нитритных растворов // Химия в интересах устойчив. развития. 2003. № 4. С. 659–666.
- [9] *Варенцов В. К., Кошев А. Н., Сухов И. Ф.* Процессы совместного электроосаждения золота и серебра из сернокислых растворов на проточном электроде // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 4. С. 391–402. <https://doi.org/10.1134/S0040357118040140>
- [10] *Варенцов В. К., Кошев А. Н., Варенцова В. И.* Mathematical modeling and experimental studies of the joint electrodeposition of gold and silver from sulfuric acid thiourea solutions on flow-through 3D electrode taking into account its nonstationary state // Theoret. Foundations Chem. Eng. 2018. V. 52. N 4. P. 495–505. <https://doi.org/10.1134/S004057951803017X>
- [10] *Варенцов В. К., Кошев А. Н., Варенцова В. И.* Современные проблемы электролиза и задачи оптимизации процессов в реакторах с трехмерными углеродными электродами. Пенза: ПГУАС, 2015. С. 105–119.

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ИЗ ТРОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТЕТРИЛА

© А. О. Дорохов¹, В. Ю. Долматов^{2*}, А. А. Малыгин³, А. С. Козлов², В. А. Марчуков²

¹ АО «Завод «Пластмасс»,

456604, г. Копейск, Челябинская обл., пос. Советов

² Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»,

192076, г. Санкт-Петербург, Советский пр., д. 33-а

³ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

* E-mail: diamondcentre@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 декабря 2019 г.

После доработки 26 января 2020 г.

Принята к публикации 3 марта 2020 г.

Разработан процесс детонационного синтеза наноалмазов из тройных систем, причем основным компонентом их является конверсируемый тетрил. Показана зависимость выхода детонационных наноалмазов и их содержания в алмазной шихте от содержания тетрила в тройной композиции, выхода детонационных наноалмазов от кислородного баланса смеси. Определены условия и состав взрывчатого вещества для получения максимального выхода детонационных наноалмазов — 8.2 мас%, на основе которых возможна разработка более экономичной и эффективной промышленной технологии получения детонационных наноалмазов: использование взрывчатых составов, содержащих 50 мас% и более конверсионного тетрила, соответственно уменьшение содержания дорогого и дефицитного гексогена; высокое содержание наноалмаза в алмазной шихте, что уменьшает себестоимость химической очистки; возможность простого подбора нужного кислородного баланса взрывчатого состава.

Ключевые слова: тройные композиции; тетрил; детонационный наноалмаз; кислородный баланс

DOI: 10.31857/S0044461820070166

На процесс синтеза детонационных наноалмазов влияет значительное число факторов: состав заряда взрывчатых веществ и его удельная мощность, его кислородный баланс, плотность заряда, мощность индуцирующего импульса, место инициирования, форма заряда, состав и теплоемкость газовой среды во взрывной камере, соотношение массы заряда и объема камеры; оболочка заряда взрывчатого вещества и ее состав.

Состав заряда взрывчатого вещества является главным условием для успешного синтеза детонаци-

онных наноалмазов. Эмпирическим путем было установлено, что оптимальным составом заряда является смесь тротила и гексогена в массовом соотношении, близком к 1:1 [1, 2].

Тем не менее из-за постоянного удорожания тротила и особенно гексогена актуальным является расширение сырьевой базы взрывчатых веществ указанного процесса. Исследователи за последние 30 лет опробовали практически все известные промышленные и опытные взрывчатые вещества как в индивидуальном, так и в смесевом состоянии, использовали

множество органических добавок к заряду взрывчатого вещества [3, 4]. Однако данных по альтернативе смеси тротила и гексогена в литературе по-прежнему практически не представлено.

Важной задачей также является увеличение выхода детонационных наноалмазов, который повышает экономическую эффективность процесса.

Наличие большого количества конверсионного тетрила (N-метил-2,4,6-тринитрофенилнитрамин) в качестве возможной частичной замены гексогена и тротила в зарядах для получения наноалмазов ставит вопрос о его использовании в виде смесевой композиции, где содержание тетрила предполагается от ~50 мас% и более. Хранение большого количества тетрила представляет собой не только большую опасность с учетом его высокой чувствительности, но и необходимость содержания персонала для обеспечения складского хранения. Поэтому его переработка очень актуальна. Использование более сложных, например, тройных зарядов для получения наноалмазов неизвестно. Между тем в таких многокомпонентных смесях взрывчатых веществ даже частичная замена тротила и особенно гексогена на конверсионный тетрил экономически целесообразна.

Целью работы являлось исследование процесса получения алмазной шихты с высоким содержанием наноалмазов и соответственно наноалмазов с применением в качестве сырья смесей из тетрила, тротила и гексогена.

Экспериментальная часть

Для определения возможности работы с зарядами взрывчатых веществ необходимо было провести исследования по определению их стойкости к различным воздействиям: термическим, химическим, механическим.

Испытания на термическую стабильность (в неизотермических условиях) осуществляли на дериватографе Q-1500 D. Держатель образца — кварцевый тигель с внутренней выемкой под термопару (диаметр 8 мм, высота 12 мм), тип термопары — платино-платинородиевая (содержание родия 10%), среда испытания — воздух. Скорость нагрева 5 град·мин⁻¹, интервал температур 20–500°C.

Химическая стойкость взрывчатых материалов определена по газовой выделению, значение которого оценивали по величине повышения давления в реакционном объеме (мм рт. ст.) на измерительно-вычислительном комплексе Вулкан-2000 при температуре 110°C за 14 ч без учета давления за первый час нагрева (среднее значение трех параллельных опытов).

Чувствительность к удару определяли по ГОСТ 4545–88 «Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару» на копке К-44-II, масса груза 10 кг, роликовый прибор № 1; чувствительность к трению определяли по ГОСТ Р 50835–98 «Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к трению при ударном сдвиге» на копке К-44-II, масса груза 1.5 кг, температура 20°C.

Получение детонационных наноалмазов. Для получения достоверных данных для одних и тех же условий подрыва использовали по 5 зарядов одного и того же состава. Полученную алмазную шихту извлекали из взрывной камеры после 5-го подрыва.

Масса каждого заряда составляла 0.5 кг. Все заряды готовили прессованием при ~1400 кг·см⁻², плотность зарядов составляла от 1.620 до 1.645 г·см⁻³ в зависимости от состава, диаметр зарядов 60 мм, длина заряда ~107–112 мм. В пластиковый мешок заливали ~5–7 л деионизированной воды либо 5–7 л 5%-ного (мас.) раствора уротропина в деионизированной воде. В него погружали собранный заряд. Полную сборку заряда подвешивали на крюк в съемной крышке взрывной камеры, подрывали дистанционно.

Полученную суспензию алмазной шихты дважды фильтровали через сетку из нержавеющей стали с диаметром отверстия 2 и 0.5 мм последовательно, затем пропускали естественным стоком по наклонному электромагнитному фильтру. Полученная суспензия отстаивалась не менее 1 сут с последующей декантацией жидкости или центрифугировалась. Если использовали в качестве оболочки водный раствор уротропина, то алмазную шихту 4 раза промывали деионизированной холодной водой и 2 раза горячей (~60°C) водой. Каждый раз после суточного отстоя осветленная вода сверху декантировалась.

После полной отмывки алмазную шихту высушивали в сушильном шкафу при ~110°C до постоянной массы, анализировали на содержание несгораемых примесей и окисленный углерод по методикам ТУ ТУ 3974-456-05121441–2008 «Детонационные наноалмазы».

Химическая очистка детонационных наноалмазов. Сухую алмазную шихту добавляли в 5–10%-ную HNO₃ с NH₄NO₃ (на 1 мас. ч. алмазной шихты используют 5–15 мас. ч. NH₄NO₃) и отправляли на химическую очистку в качающийся 8-литровый титановый автоклав с дистанционным управлением и контролем [5].

Температура окисления ~230°C, давление ~70–80 атм. Для окисления использовали 80–100 г высушенной алмазной шихты. После окисления су-

спензию серого порошка выгружали из автоклава, несколько раз промывали деионизированной водой и высушивали. После сушки детонационные наноалмазы размалывали и отправляли на анализ по ТУ 2166-012-07510709–2009 «Шихта алмазосодержащая».

Обсуждение результатов

Как отмечено выше, первоначально были проведены исследования по термостабильности, химической стойкости, чувствительности к удару и трению зарядов взрывчатых веществ. Если эти показатели качества зарядов изменялись незначительно, то можно было использовать как литевой вариант подготовки заряда, так и вариант получения зарядов прессованием, если наблюдалось ухудшение показателей качества, то использовать можно лишь прессование заряда.

Температуры начала разложения смесей взрывчатых веществ находятся на уровне (в пределах погрешности прибора) начала терморазложения легко разлагающегося компонента смеси, что свидетельствует о высокой вероятности совместимости взрывчатых веществ между собой (табл. 1). Однако более полное заключение о совместимости тетрила с тротилом и гексогеном можно сделать только на измерительно-вычислительном комплексе Вулкан-2000 (химическая стойкость).

Давления разложения смесей взрывчатых веществ не превышают аддитивного давления, полученного исходя из процентного соотношения компонентов в смеси.

Согласно полученным результатам (табл. 1 и табл. 2) тройные смеси совместимы. Однако поскольку газовыделение выше (табл. 2) в тройных системах относительно индивидуальных взрывчатых веществ и двойных систем, единственным способом получения зарядов является прессование. При необходимости прессование можно осуществлять с нагреванием до температуры не выше 110°C. С целью определения возможности прессования зарядов также была изучена чувствительность смесей взрывчатых веществ на копрах [6, 7] (табл. 3).

Согласно полученным результатам заряды двойных и тройных композитов можно изготавливать прессованием.

Наиболее эффективным и простым решением в технологической практике является использование в качестве оболочки зарядов воды или водных растворов уротропина [1, 2, 6, 7], что позволяет:

- увеличивать время синтеза наноалмазов из «лишнего» углерода за счет массы метаемой оболочки и увеличения времени реакции, таким образом, увеличивается выход наноалмазов;
- увеличивать содержание наноалмазов в алмазной шихте за счет большего перехода «лишнего»

Таблица 1
Результаты испытаний на термостабильность*

Продукт	Масса навески, мг	T , °C	Термостабильность, °C
Промышленная смесь тротил–гексоген-50 (производство детонационных наноалмазов)	102	$T_{пл} = 82$	$T_{нр} = 197$, $T_{нир} = 223$
Тетрил/тротил	114 (54/60)	$T_{пл1} = 78$, $T_{пл2} = 119$	$T_{нр} = 178$, $T_{нир} = 185$
Тетрил/гексоген (70/30)	87	$T_{пл} = 119$	$T_{нр} = 173$, $T_{нир} = 200$
Гексоген/тротил/тетрил (28/12/60)	96	$T_{пл1} = 72$, $T_{пл2} = 114$	$T_{нр} = 177$, $T_{нир} = 200$
Тротил	114	$T_{пл} = 80$	$T_{нр} = 262$, $T_{нир} = 304$
Тетрил	105	$T_{пл} = 125$	$T = 171$, $T_{нир} = 189$
Гексоген	103	—	$T_{нр} = 210$, $T_{нир} = 223$

* $T_{нр}$ — температура начала разложения, $T_{нир}$ — температура начала интенсивного разложения, $T_{пл}$ — температура плавления, $T_{пл1}$ — первая температура плавления легкоплавкой части смесового заряда, $T_{пл2}$ — вторая температура плавления следующей фракции смесового взрывчатого вещества.

Таблица 2
Результаты испытаний на химическую стойкость

Продукт	Давление, мм рт. ст., за 14 ч выдержки при $T = 101^{\circ}\text{C}$
Промышленная смесь тротил–гексоген-50 (производство детонационных наноалмазов)	16
Тетрил/тротил	6
Тетрил/гексоген (70/30)	10
Гексоген/тротил/тетрил (28/12/60)	30
Тротил	8
Тетрил	2
Гексоген	20

углерода в наноалмазах вследствие увеличения зоны химических реакций;

— увеличивать выход детонационных наноалмазов (уменьшаются потери на графитизацию).

Известен вариант получения наноалмазов с максимальным выходом 4.1% [4] в газовой среде. В нашем случае при безоболочном подрыве тетрила выход составил незначительную величину — 0.37 мас% (табл. 4, опыт № 3), что делает полностью нецелесообразным такой метод получения алмазной шихты и наноалмазов.

Использование водной оболочки резко изменяет ситуацию: выход наноалмазов из тетрила возрастает примерно в 20 раз, достигая величины 5.3–6.0 мас% (среднее — 5.7 мас%), выход алмазной шихты — от 10.3 до 11.7 мас% (среднее — 9.2 мас%). Однако существует вероятность за счет оптимального подбора состава увеличить выход наноалмазов и алмазной шихты.

Анализ данных табл. 4 показывает, что в опытах сравнения (наработки в опытно-промышленном мас-

штабе) (опыты № 1, 2, состав тротил–гексоген 50/50 и тротил–гексоген 60/40; водная и водно-уротропиновая оболочки) выход детонационных наноалмазов, составляющий 6.74–7.50 мас%, меньше, чем из сложных трехкомпонентных зарядов — тетрила, тротила и гексогена (опыты № 6–11, выход детонационных наноалмазов ~8.0 мас%).

В работах [6–8] определен оптимальный кислородный баланс для различных смесевых и индивидуальных взрывчатых веществ, лежащий в диапазоне –35÷–55%. В целом указанный на рис. 1 диапазон кислородного баланса попадает в установленный ранее диапазон оптимальных значений кислородного баланса. Однако именно тройные смеси позволяют более тонко и точно отрегулировать кислородный баланс состава взрывчатых веществ, дающих максимальный выход детонационных наноалмазов.

Известно [9], что оболочка с водным раствором уротропина обеспечивает больший выход детонационных наноалмазов по сравнению с чисто водной оболочкой за счет сохранения образовавшихся на-

Таблица 3
Результаты испытаний на чувствительность к удару и трению

Продукт	Чувствительность к удару, %, 10 кг	Чувствительность к трению, нижний предел, кг·см ⁻²
Промышленная смесь тротил–гексоген-50 (производство детонационных наноалмазов)	32 ± 4	3200 ± 200
Тетрил/тротил	48 ± 4	3800 ± 200
Тетрил/гексоген (70/30)	68 ± 4	2900 ± 200
Гексоген/тротил/тетрил (28/12/60)	48 ± 4	3100 ± 200
Тротил	8 ± 4	5000 ± 200
Тетрил	44 ± 4	3150 ± 200
Гексоген	80 ± 4	1900 ± 200

Таблица 4

Основные результаты детонационного синтеза алмазосодержащей шихты из зарядов взрывчатых веществ, содержащих тетрил (каждый эксперимент — по 5 подрывов однотипных зарядов)

№ опыта	Среда подрыва (оболочка)	Плотность заряда, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	Кислородный баланс, %	Масса одного заряда, кг	Выход алмазной шихты с нестораемых примесей, г	Содержание нестораемых примесей, мас%	Выход алмазной шихты, мас% (без нестораемых примесей)	Содержание наноалмазов в алмазной шихте с нестораемыми примесями, мас%	Выход наноалмазов, мас%	Нестораемые примеси в наноалмазах, мас%
1	5%-ный водный раствор уротропина	1.62	-47.8	0.7	328	2.23	10.68	63.1	6.74	0.74
2	Чистая вода	1.66	-53.0	0.77	460	1.58	11.76	62.8	7.50	0.37
3	Газовая среда (без оболочек)	1.642	-47.4	0.25	25	51.54	0.97	38.0	0.37	54.16
4	Чистая вода	1.645	-47.4	0.5	211	4.4	8.07	63.06	5.32	0.94
5	5%-ный водный раствор уротропина	1.645	-47.4	0.5	294	12.4	10.30	50.94	6.00	0.36

Таблица 4 (продолжение)

№ опыта	Состав заряда, мас%	Среда подрыва (оболочка)	Плотность заряда, г·см ⁻³	Кислородный баланс, %	Масса одного заряда, кг	Выход алмазной шихты с нестораемых примесей, г	Содержание нестораемых примесей, мас%	Выход алмазной шихты, мас% (без нестораемых примесей)	Содержание наноалмазов в алмазной шихте с нестораемыми примесями, мас%	Выход наноалмазов, мас%	Нестораемые примеси в наноалмазах, мас%
6	Тетрил-40 тротил-36 } гексоген-24 } 60/40	5%-ный водный раствор уротропина	1.623	-50.8	0.5	455	30.01	12.74	42.5	7.27	6.0
7	Тетрил-50 тротил-30 } гексоген-20 } 60/40	То же	1.626	-50.2	0.5	401	8.28	14.71	49.0	7.85	1.1
8	Тетрил-50 тротил-35 } гексоген-15 } 70/30	» »	1.631	-52.8	0.5	407	5.5	15.38	48.76	7.94	1.36
9	Тетрил-50 тротил-25 } гексоген-25 } 50/50	» »	1.641	-47.6	0.5	340	1.94	13.33	60.14	8.18	0.51
10	Тетрил-60 тротил-24 } гексоген-16 } 60/40	» »	1.631	-49.7	0.5	360	9.7	13.0	51.36	7.4	0.60
11	Тетрил-70 тротил-18 } гексоген-12 } 60/40	5%-ный водный раствор уротропина тетрил-60	1.637	-49.1	0.5	384	10.77	13.71	49.5	7.61	0.60
12	Тетрил-70	Чистая вода	1.636	-49.1	0.5	405	12.41	14.19	47.70	6.77	0.82

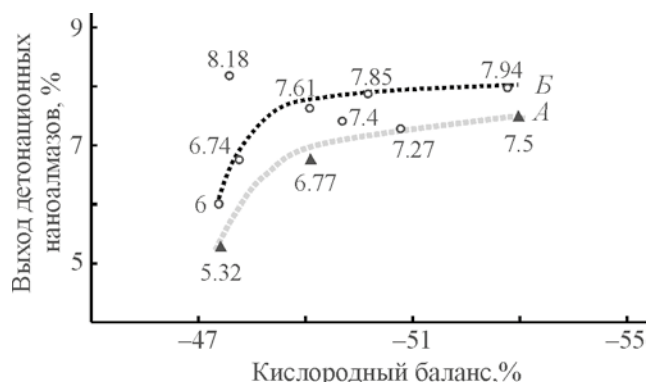


Рис. 1. Зависимость выхода наноалмазов от кислородного баланса взрывчатых веществ.

А — водная оболочка, Б — оболочка — 5%-ный раствор уротропина.

ноалмазов от окислительного воздействия на них агрессивных (в условиях взрыва) газов — CO_2 и H_2O . Использование уротропина подменяет мишень атаки — с трудноокисляемого углерода на легкоокисляемый уротропин. Этот эффект также заметен и на рис. 3 — с оболочкой заряда из чистой воды средний выход детонационных наноалмазов ~6.5 мас%, а при использовании оболочки 5%-ного водного раствора уротропина — ~7.4 мас%, т. е. примерно на 1% выше (на 15% выше по отношению к 6.5%).

Важнейшей характеристикой процесса является содержание детонационных наноалмазов в алмазной шихте. В данных для сравнения (табл. 4, опыты № 1, 2) при использовании сплава тротил-гексоген видно, что содержание детонационных наноалмазов в алмазной шихте составляет величину ~63%, что приводит к выходу наноалмазов 6.7–7.5%.

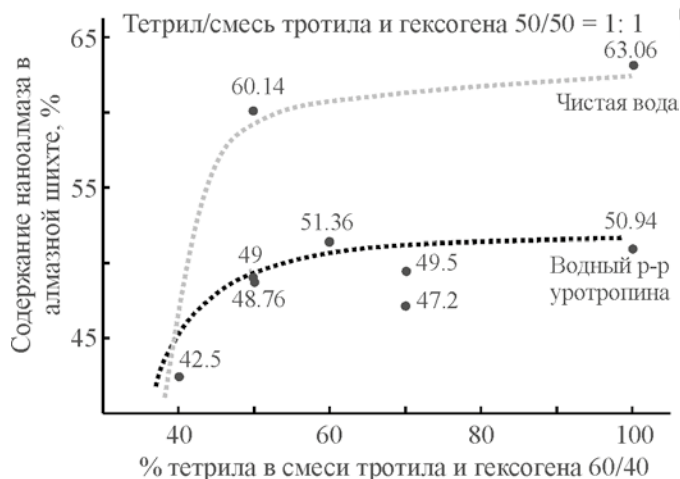


Рис. 2. Содержание наноалмазов в алмазной шихте в зависимости от содержания тетрила в смеси тротила и гексогена.

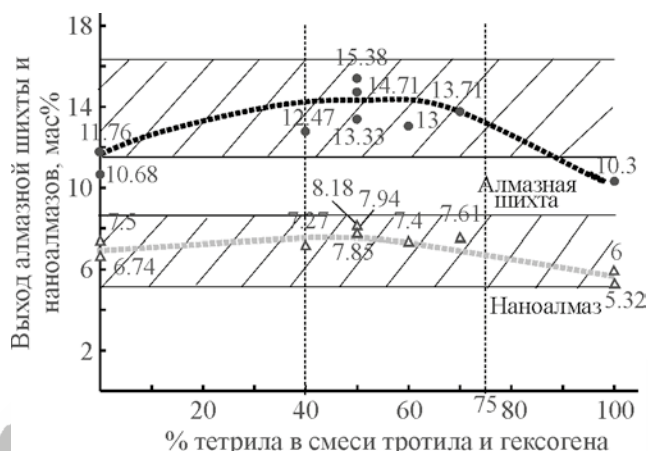


Рис. 3. Выход алмазной шихты и наноалмазов в зависимости от содержания тетрила со смесью тротила и гексогена 60/40.

При подрыве зарядов из чистого тетрила (опыты № 4 и 5) содержание наноалмазов в зависимости от вида оболочки составляет 51–63%, а выход значительно ниже (5.6–6.0 мас%), чем в опытах № 1, 2 (без тетрила) и 6–11 (тройные заряды с тетрилом).

Максимальный выход алмазной шихты достигается при использовании в зарядах 50 мас% тетрила с тротил-гексогеном 70/30 (50%) и тротил-гексогена 50/50 (50%) (рис. 2, 3). В этих примерах достигается максимальный выход наноалмазов — 7.94 и 8.18% соответственно.

Таким образом, можно рекомендовать для использования прессованные заряды из смеси тетрила и (тротил + гексоген) с содержанием первого от 50 до 75 мас%. Учитывая высокую стоимость и дефицитность гексогена, экономически целесообразно использовать тройную смесь (тетрил, тротил и гексоген) с минимальным количеством последнего.

При реализации продукции в виде алмазной шихты покупатель, как правило, заинтересован в приобретении товара с максимальным количеством наноалмазов в алмазной шихте, для этой цели можно также рекомендовать тройной состав заряда, содержащий от 50 мас% тетрила (рис. 2).

При прочих равных условиях использование оболочки заряда взрывчатого вещества из водно-уротропинового раствора дает, как правило, увеличение выхода алмазной шихты и наноалмазов на 15–30% по сравнению с оболочкой заряда чистой водой.

Полученная алмазная шихта при использовании водно-уротропиновой оболочки требует стадии отмывки полученной алмазной шихты от адсорбированного уротропина холодной и горячей водой и утилизации отмытого уротропина, что удорожает процесс

получения алмазной шихты и детонационных наноалмазов. Процесс концентрирования и утилизации уротропина также затратен и экологически не безупречен. Таким образом, выбор водной оболочки является практически безальтернативным вариантом.

Выводы

Разработан новый вариант синтеза наноалмазов из тройной смеси, состоящей из тетрила, тротила и гексогена (выход наноалмазов достигает 8.2 мас%). Полученные экспериментальные результаты могут быть положены в основу разработки промышленного более экономичного и эффективного процесса получения детонационных наноалмазов.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-19112.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье. Один из соавторов статьи А. А. Малыгин является заместителем главного редактора Журнала прикладной химии.

Информация об авторах

Дорохов Александр Олегович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8778-0550>

Долматов Валерий Юрьевич, д.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8643-0404>

Малыгин Анатолий Алексеевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1818-7761>

Козлов Анатолий Сергеевич, к.т.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7365-9485>

Марчуков Валерий Александрович, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9244-8552>

Список литературы

- [1] Даниленко В. В. Взрыв: физика, техника, технология. М.: Энергоатомиздат, 2010. С. 516–518.
- [2] Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение / СПб: НПО «Профессионал», 2011. С. 27–31.
- [3] Вережагин А. Л. Детонационные наноалмазы. Бийск: АлГТУ, 2001. С. 19–28.
- [4] Сакович Г. В., Жарков А. С., Петров Е. А. Детонационные наноалмазы. Синтез. Свойства. Применение // Нанотехнологии. 2011. № 4. С. 53–61.
- [5] Пат. РФ 2599665 (опубл. 2016). Способ очистки детонационных нанодисперсных алмазов.
- [6] Долматов В. Ю., Веханен А., Мюллюмаки В., Козлов А. С., Нгуен Т. Т. Б. Влияние состава бронирования заряда на выход наноалмазов и содержание примесей // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 2. С. 211–216 [Dolmatov V. Yu., Vehanen A., Myllymäki V., Kozlov A. S., Nguyen T. T. B. Effect of armoring composition on the yield of nanodiamonds and content of impurities // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 2. P. 225–229. <https://doi.org/10.1134/S107042721802009X>].
- [7] Dolmatov V. Yu., Vehanen A., Myllymäki V. The influence of aqueous armor composition for TNT–RDX explosive charge on the yield and quality of detonation nanodiamond and diamond containing soot in detonation synthesis // J. Superhard Mater. 2017. V. 39. N 2. P. 143–146. <https://doi.org/10.3103/S1063457617020101>
- [8] Dolmatov V. Yu. The influence of detonation synthesis conditions on the yield of condensed carbon and detonation nanodiamond through the example of using TNT–RDX explosive mixture // J. Superhard Mater. 2018. V. 40. N 4. P. 290–294. <https://doi.org/10.3103/S1063457618040093>
- [9] Пат. РФ 2348580 (опубл. 2007). Наноалмаз и способ его получения.

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ Triton X-100

© Д. В. Лошадкин, Е. М. Плисс*, О. Т. Касаикина

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
150000, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14

* E-mail: pliss@uniyar.ac.ru

Поступила в Редакцию 22 августа 2019 г.

После доработки 8 апреля 2020 г.

Принята к публикации 28 апреля 2020 г.

Исследована кинетика поглощения кислорода при окислении метиллинолеата в мицеллах Triton X-100. Порядок реакции по инициатору снижается от 1 до 0.6 с ростом брутто-концентрации Triton X-100, поскольку к моменту достижения максимальной скорости поглощения кислорода система представляет собой смешанные мицеллы, которые обеспечивают перехват радикалов, генерируемых инициатором. Результаты проведенного анализа можно использовать для оценки динамики сольubilизации гидрофобных субстратов при создании методики тестирования антиоксидантной активности биологически важных соединений.

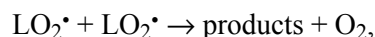
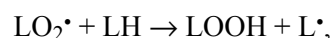
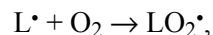
Ключевые слова: метиллинолеат; Triton X-100; окисление; мицеллы

DOI: 10.31857/S0044461820070178

Разрушение биологических мембран приводит к ряду патологий и заболеваний, в числе которых атеросклероз, рак, диабет, а также нейродегенеративные расстройства [1–3]. Начальным актом разрушения клеточной мембраны зачастую становится пероксидное окисление входящих в ее структуру липидных соединений. Результаты интенсивных исследований этого процесса [1–8] пока не получили промышленного внедрения, что обусловлено отсутствием количественной информации о многих аспектах протекания процессов кислородного метаболизма, его экспериментального исследования и теоретического анализа.

Окисление метиллинолеата (ЛН) широко используется в качестве модельной реакции окисления ненасыщенных липидов [2–6]. Для тестирования разнообразных биоантиоксидантов и их смесей в качестве кинетической модели биологического процесса пероксидного окисления липидов более удобны

и успешно применяются водные мицеллярные растворы ЛН [7–11]. Несмотря на различные условия развития цепного процесса окисления в микрогетерогенных и гомогенных системах, кинетику окисления ЛН в мицеллярных большей частью рассматривают в рамках принципиальной схемы радикально-цепного окисления, детально разработанной для гомогенных систем, включающей стадии инициирования радикалов, продолжения и обрыва цепей [2, 5]:



где $r^{\bullet}$, $L^{\bullet}$, $LO_2^{\bullet}$ — свободные радикалы; I — инициатор; ЛН — метиллинолеат; LOOH — гидропероксид, первичный продукт окисления.

Скорость цепного окисления с квадратичным обрывом цепей описывается уравнением

$$W = a[\text{LH}]W_i^{0.5}, \quad (1)$$

где $a = k_p \cdot 2k_t^{-0.5}$ характеризует окисляемость ЛН, W_i — скорость иницирования.

Однако многие авторы отмечают отклонения получаемых значений от рассчитанных по уравнению (1). Показатель степени при W_i , являющийся порядком скорости окисления по инициатору, обычно выше 0.5 и изменяется от 0.6 до 1, что предполагает вклад линейного обрыва цепей или его имитацию. Кроме того, при одинаковых концентрациях инициатора и ЛН скорость окисления уменьшается с ростом концентрации введенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [6, 10].

В данной работе изучена кинетика поглощения кислорода при иницированном окислении ЛН в мицеллярных растворах неионного ПАВ (Triton X-100, ТН). В качестве инициатора использован водорастворимый 2,2'-азобис(2-метилпропионамид) дигидрохлорид (ААРН). ТН — нетоксичное неионное ПАВ, широко используется в биохимических исследованиях [1–4]. В Triton X-100 гидрофобная октилфенольная группа связана с гидрофильной полиэтиленоксидной цепочкой из 9–10 звеньев. ТН хорошо смешивается с водой, а при концентрациях 0.05–0.15 моль·л⁻¹ (что существенно выше критической концентрации мицеллообразования) его молекулы образуют мицеллы. Форма и размеры этих мицелл, а также концентрационные и температурные зависимости скорости окисления исследованы разными методами [12–17]. Triton X-100 применяется в качестве мицеллообразующего ПАВ при работе с ферментами и в сочетании с ЛН или другими липидами при тестировании про- и антиокислительных свойств различных биодобавок [7]. При этом отмечено, что, подобно другим неионным ПАВ с этиленоксидными полярными группами, Triton X-100 может окисляться по радикально-цепному механизму [18, 19].

Целью работы является получение кинетической информации о роли гидрофобной структуры ПАВ в механизме окисления ЛН, необходимой:

— для оценки динамики солюбилизации гидрофобных субстратов в процессе изготовления препаратов с амфифильными носителями, на что непосредственно указывают работы [20–22];

— для разработки методики тестирования биоантиоксидантов с учетом особенностей окисления в мицеллярных системах [23], что отмечено в «Прогнозе научно-технологического развития России: 2030» [24]

как перспективное направление создания методической базы исследований в области биотехнологий.

Экспериментальная часть

Реактивы: инициатор 2,2'-азобис(2-метилпропионамид) дигидрохлорид (CAS № 2997-92-4) (Sigma-Aldrich), метиллинолеат (CAS № 112-63-0) (Sigma) (Sigma-Aldrich), Triton X-100 — *трет*-октилфенол полиэтиленгликоль, содержащий в среднем 9.5 оксиэтиленовой единицы в молекуле (CAS № 9002-93-1) (Sigma-Aldrich), — использовали без дополнительной очистки. Фосфатный буферный раствор получали смешением 0.05 М растворов NaH₂PO₄ (CAS № 7558-80-7) и Na₂HPO₄ (CAS № 7558-79-4) (оба Merck), очищенных от следов металлов переменной валентности с помощью смолы Chelex-100 (CAS № 11139-85-8) (Bio-Rad). Растворы инициатора и ТН готовили в фосфатном буферном растворе. Опорные растворы ТН имеют большую концентрацию (0.3–0.5 моль·л⁻¹), поэтому необходимо учитывать изменение объема раствора при добавлении Triton X-100 в фосфатный буферный раствор. Для этого после полного растворения ТН взвешивали известный объем приготовленного раствора и определяли его плотность. Полученное значение учитывалось при расчете молярной концентрации.

Кинетические закономерности поглощения кислорода при окислении ЛН в мицеллярном растворе ТН изучали с помощью компьютеризированного биологического кислородного монитора Yellow Springs Instruments Co. Model 5300A (США) с электродом Кларка в качестве датчика. Скорость окисления измеряли как наклон кинетических кривых уменьшения [O₂] в реакционной смеси. Эксперименты проводили при 37.0 ± 0.1 °С. Реакционные смеси готовили аналогично методикам, описанным в [6, 8]. К 3 мл предварительно термостатированного мицеллярного раствора ТН и ААРН в буферном растворе микрошприцем добавляли 5–45 мкл ЛН, включали перемешивание и через 2–3 мин приступали к измерению скорости окисления.

Обсуждение результатов

При окислении ЛН в гомогенной системе процесс развивается с постоянной скоростью. Однако при окислении мицеллярных растворов ЛН и ТН в течение нескольких часов скорость поглощения кислорода [$W(\text{O}_2)$] возрастает, а в ряде опытов достигает максимального значения, после чего относительно медленно уменьшается (рис. 1–3).

Начальная и максимальная скорости окисления возрастают с увеличением концентрации инициатора (рис. 1) и количества добавленного ЛН (рис. 2). Увеличение $[ТН]$ при одинаковых концентрациях инициатора и содержании ЛН приводит к уменьшению скорости окисления (рис. 3). При этом во всех случаях $W(O_2)$ значительно превышает W_i .

В реакциях жидкофазного окисления рост скорости реакции во времени обычно связывают с вырожденным разветвлением цепей за счет распада гидропероксидов на радикалы [2, 25]. В настоящей работе расчетная концентрация гидропероксидов на участках возрастания скорости не превышает концентрацию кислорода, поглощенного ко времени достижения максимальной скорости: $[LOOH]_{\max} < DO_{2(\max)}$. Значения $DO_{2(\max)}$ наряду с другими кинетическими параметрами, которые характеризуют полученные данные по измерению скоростей поглощения O_2 при окислении ЛН в мицеллярных растворах ТН с разным исходным содержанием компонентов, представлены в таблице.

Если принять, что эффективная константа скорости распада LOOH в мицеллярных растворах такая же, как в гомогенном растворе ($2.9 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ при 40°C [24]), то скорость вырожденного разветвления составит не более $(1-7) \cdot 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что на 1–2 порядка меньше скорости инициирования при распаде инициатора: $W_i = 1 \cdot 10^{-6} [AAPH] \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [7, 26].

В мицеллярном растворе с водорастворимым инициатором стадии генерирования радикалов и инициирования цепного процесса пространственно разделены. Практически нерастворимый в воде ЛН солюбилизирован в неполярном ядре мицелл, где и

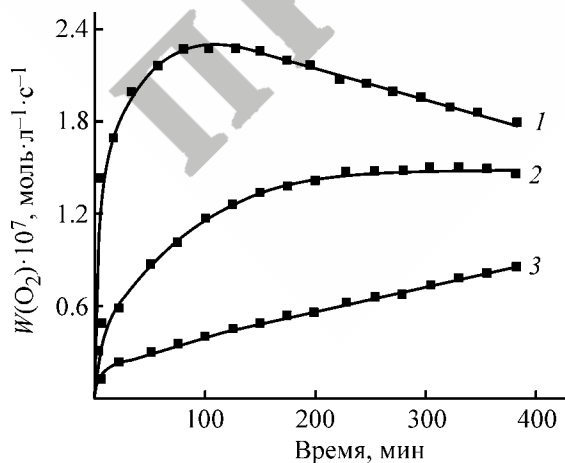


Рис. 1. Влияние концентрации инициатора на изменение скорости поглощения O_2 в ходе окисления; $[ТН] = 100$, $[ЛН] = 10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$. $[AAPH]$ ($\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$): 1 — 4, 2 — 1, 3 — 0.4.

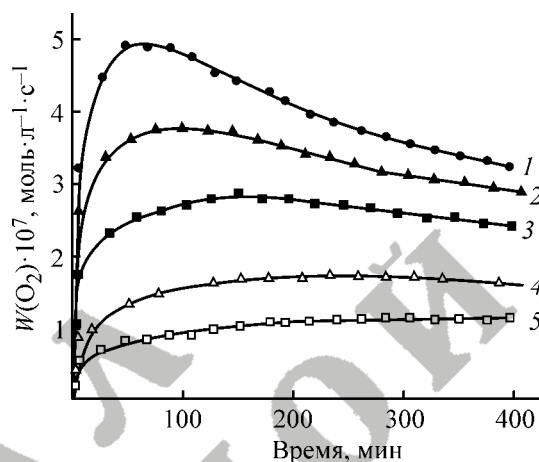


Рис. 2. Влияние концентрации ЛН на изменение скорости поглощения O_2 в ходе окисления; $[ТН] = 100$, $[AAPH] = 4 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$. $[ЛН]_0$ ($\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$): 1 — 40, 2 — 30, 3 — 20, 4 — 10, 5 — 5.

происходит его окисление. Молекулярно-дисперсные концентрации AAPH и ТН равномерно распределены в объеме реакционной среды. Концентрация ТН соответствует критической концентрации мицеллообразования — $0.23\text{--}0.25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ [12–17], а основная масса мицеллярно-организованного Triton X-100 составляла в наших экспериментах $50\text{--}150 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$. Согласно [12, 26], число агрегации для мицелл Triton X-100 равно 250, средний гидродинамический радиус мицелл при 30°C составляет $\sim 6 \text{ нм}$, а радиус гидрофобного ядра — $\sim 3 \text{ нм}$. Простой расчет показывает, что при $[ТН] = 50 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ в растворе сосуществуют $0.23 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ молекул и $0.2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ мицелл ТН. 3 мл реакционной смеси содержат $N_{\text{mic}} =$

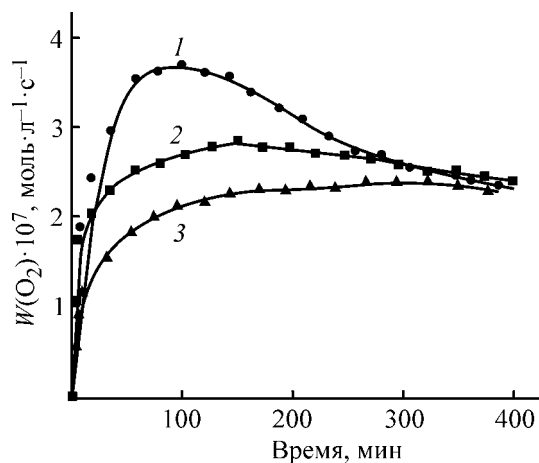


Рис. 3. Влияние концентрации ТН на изменение скорости поглощения O_2 в ходе окисления; $[AAPH] = 4$, $ЛН = 20 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$. $[ТН]$ ($\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$): 1 — 50, 2 — 100, 3 — 150.

Кинетические параметры цепного окисления ЛН, инициированного ААРН, в водно-мицеллярных растворах Triton X-100 при $W_i = 4 \cdot 10^{-9}$ и $[ТН] = 50$ ммоль·л⁻¹

Объем ЛН, добавленный в реактор, $V(\text{ЛН})$, мкл	$W_{(\text{нач})} \cdot 10^8$	$W_{(\text{max})} \cdot 10^8$	Количество O_2 , поглощенное к моменту установления $W_{(\text{max})}$, $DO_{2(\text{max})}$, ммоль·л ⁻¹	V^* , мкл
	моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹			
2.5	5.11	7.8	0.8	72
5	8.35	12.6	1.2	195
10	14.4	22.8	1.4	218
15	24	37.2	1.7	246

* V — объем мицеллярной фазы при $W_{(max)}$; $V_{cor}/V_{mic} = 40$ мкл/320 мкл, где V_{cor} — суммарный объем гидрофобной части мицелл в 3 мл, V_{mic} — суммарный объем мицелл в 3 мл вместе с гидратированными полярными головками.

$= 6 \cdot 10^{-7}$ моль мицелл. Следовательно, суммарный объем гидрофобной части мицелл в 3 мл 50 мМ раствора Triton X-100 (мицеллярной псевдофазы) составляет $V_{cor} = N_A N_{mic} \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot 3^3 = 6 \cdot 10^{23} \cdot 6 \times 10^{-7} \cdot 113 = 4.07 \cdot 10^{19}$ нм³ = 40 мкл, а суммарный объем мицелл вместе с гидратированными полярными головками — $V_{mic} = 320$ мкл. При более высоких брутто-концентрациях ТН (100 и 150 ммоль·л⁻¹) соответствующие объемы в 2 и 3 раза выше. В отсутствие ЛН радикалы, образующиеся из инициатора, присоединяют O_2 в водной фазе и реагируют с молекулами и мицеллами ТН, запуская последовательность реакций (см. схему).

Схема цепного окисления Triton X-100

- 1) $I \rightarrow r^* \rightarrow rO_2^*$,
- 2) $rO_2^* + ТН \rightarrow rO_2H + T^* \rightarrow TO_2^*$,
- 3) $rO_2^* + TH_{mic} \rightarrow rO_2H + T^*_{mic}$,
- 4) $TO_2^* + TH_{mic} \rightarrow TO_2H + T^*_{mic}$,
- 5) $T^*_{mic} + O_2 \rightarrow T_{mic}O_2^*$,
- 6) $TO_2^*_{mic} + TH_{mic} \rightarrow TO_2H_{mic} + T^*_{mic}$,
- 7) $rO_2^* + rO_2^* \rightarrow \text{products}$,
- 8) $rO_2^* + TO_2^* \rightarrow \text{products}$,
- 9) $rO_2^* + TO_2^*_{mic} \rightarrow \text{products}$,
- 10) $TO_2^* + TO_2^* \rightarrow \text{products}$,
- 11) $TO_2^* + TO_2^*_{mic} \rightarrow \text{products}$,
- 12) $TO_2^*_{mic} + TO_2^*_{mic} \rightarrow \text{products}$.

Реакции 1–3 — инициирование цепного процесса окисления ТН, 4–6 — продолжение цепей, 7–12 — квадратичная гибель ведущих цепи радикалов. Индекс mic обозначает радикал или молекулу Triton X-100, находящиеся в мицеллах.

При одинаковом содержании ТН и ЛН начальная скорость поглощения O_2 линейно возрастает с увеличением скорости инициирования, а максимальная скорость окисления пропорциональна $W_i^{0.5}$ (рис. 2). Начальная и максимальная скорости пропорциональны содержанию ЛН в смеси (рис. 4, 5).

Из рис. 4 и 5 видно, что скорости окисления уменьшаются с ростом содержания ТН. На основании этих зависимостей кинетическое уравнение для $W_{(max)}$ можно представить следующим образом:

$$W_{(max)} = F(ТН) \cdot [ЛН]^* \cdot W_i^{0.5}, \quad (2)$$

где $[ЛН]^*$ — концентрация ЛН в мицеллярной фазе; $F(ТН)$ — параметр окисляемости, зависящий от брутто-концентрации ТН и отражающий соокисление ЛН и ТН.

Уравнение (2) аналогично уравнению (1) для жидкофазного окисления с квадратичным обрывом цепей. С увеличением $[ЛН]$ и ростом $W_{(max)}$ $\Delta O_{2(max)}$ возрастает от 0.8 до 1.7 ммоль·л⁻¹ (см. таблицу). Можно

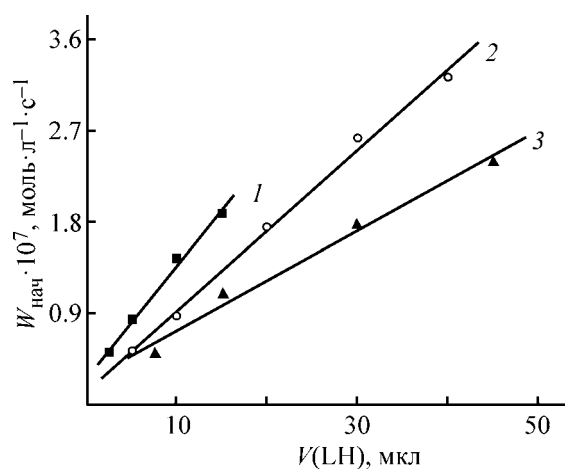


Рис. 4. Зависимость начальной скорости поглощения O_2 от объема добавленного ЛН, $[ААРН] = 4$ ммоль·л⁻¹. Содержание ТН (ммоль·л⁻¹): 1 — 50, 2 — 100, 3 — 150.

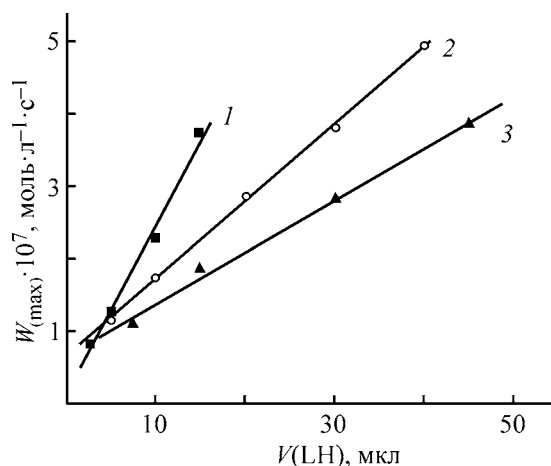


Рис. 5. Зависимость максимальной скорости поглощения O_2 от объема добавленного ЛН, $[\text{AAPH}] = 4 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$. Содержание ТН ($\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$): 1 — 50, 2 — 100, 3 — 150.

предположить, что к моменту достижения максимальной скорости поглощения кислорода реакционная смесь представляет собой смешанные мицеллы Triton X-100 с образовавшимися гидропероксидами (~2%

от Triton X-100), в гидрофобном интерьере которых солюбилизован ЛН.

Проведем оценку объема V^* мицеллярной фазы, в которой солюбилизован ЛН, используя данные таблицы. Например, при введении 10 мкл ЛН молярная концентрация которого составляет $3.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, в 3 мл реакционной смеси вводится $3.02 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$ ЛН. К моменту установления $W_{(max)}$ поглощается $1.4 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ O}_2$, т. е. в 3 мл реакционной смеси образуется $4.2 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$ гидропероксида (LOOH). Амфифильные гидропероксиды образуют смешанные мицеллы с мицеллообразующими ПАВ и облегчают солюбилизацию гидрофильных соединений в обратных мицеллах и гидрофобных в водной среде (аналогично [19, 28]). Полученная величина $\Delta \text{O}_{2(max)}$ составляет ~2% от брутто-концентрации ТН. По-видимому, этого количества гидропероксидов достаточно для облегчения солюбилизации ЛН в интерьере смешанных мицелл ТН. Эффективная концентрация метиллинолеата в мицеллярной фазе при $W_{(max)}$ при объеме V^* равна: $[\text{LH}]^* = \{3.02 V(\text{LH}) - (\Delta \text{O}_{2(max)} \cdot 3 \cdot 10^{-3})\} / V^*$. Тогда, учитывая, что основной вклад в $W_{(max)}$ вносит окисление ЛН, можно предположить:

$$W_{(max)} = a \{ [3.02 V(\text{LH}) - (\Delta \text{O}_{2(max)} \cdot 3 \cdot 10^{-3})] / V^* \} W_1^n, \quad (3)$$

где $a = 3 \cdot 10^{-2} (\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})^{0.5}$ [4–6] — кинетический параметр окисляемости ЛН при 37°C.

Из уравнения (3) следует, что

$$V^* = a [3.02 \cdot V(\text{LH}) - (\Delta \text{O}_{2(max)} \cdot 3 \cdot 10^{-3})] W_1^n / W_{(max)}. \quad (4)$$

Из сопоставления V^* с объемом добавленного ЛН и с объемами гидрофобной части мицелл и суммарным объемом мицелл вместе с гидратированными полярными головками видно, что объема мицеллярной фазы вполне достаточно для солюбилизации ЛН.

Проведенная относительно грубая оценка кинетики поглощения кислорода в иницированном ААРН окислении ЛН в мицеллярных растворах ТН показывает, что коллоидное растворение (солюбилизация) ЛН — не мгновенный процесс. При окислении свежеприготовленного раствора ЛН в системе мицелл Triton X-100 в начальный период наблюдается увеличение скорости поглощения кислорода до значения $W_{(max)}$, длительность которого уменьшается с ростом количества добавленного ЛН и скорости иницирования.

По-видимому, причиной такого эффекта является то, что с увеличением W_1 и $[\text{LH}]$ накопление гидропероксидов происходит быстрее, а это приводит к ускорению образования смешанных мицелл. Падение скорости окисления после достижения $W_{(max)}$ может

быть связано с расходом метиллинолеата как основного субстрата окисления.

В пересчете на весь объем реакционной смеси скорость окисления ЛН в мицеллярном растворе выше, чем в гомогенном растворе с такой же брутто-концентрацией. Зависимость скорости окисления от скорости иницирования описывается функцией $W(\text{O}_2) \sim W_1^n$, где n — порядок скорости процесса по концентрации инициатора, который изменяется от $n = 1$ для начальной скорости поглощения кислорода до $n = 0.6$. ТН также участвует в процессе цепного окисления, что приводит к уменьшению $W(\text{O}_2)$.

Выводы

Проведенный кинетический анализ поглощения O_2 в мицеллярной системе с солюбилизованным легкоокисляющимся субстратом позволил выявить особенности динамики процесса, связанной с образованием смешанных мицелл. Происходит полный перехват радикалов, генерируемых инициатором,

т. е. увеличивается антиоксидантная активность соединений. Эти результаты можно использовать при разработке методики тестирования биоантиоксидантов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Лошадкин Денис Владимирович, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6872-6663>

Плисс Евгений Моисеевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3585-9064>

Касаикина Ольга Тарасовна, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5519-3343>

Список литературы

- [1] Меньщикова Е. Б., Ланкин В. З., Зенков Н. К., Бондарь И. А., Крутовых Н. Ф., Труфакин В. А. Окислительный стресс. Проксиданты и антиоксиданты. М.: Слово, 2006. 192 с.
- [2] Frankel E. N. Lipid Oxidation. Glasgow: The Oily Press, 2005. P. 259–297.
- [3] Niki E. Lipid peroxidation // Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 2012. P. 1577–1598. <https://doi.org/10.1002/9781119953678.rad052>
- [4] Avendano C., Menendez J. C. Medicinal chemistry of anticancer drugs. Amsterdam: Elsevier, 2015. 739 p.
- [5] Denisov E. T., Afanas'ev I. F. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. Boca Raton, FL.: CRC Press Taylor & Francis Group, 2005. 992 p.
- [6] Рогинский В. А. Кинетика цепного окисления метиллинолеата в водных растворах додецилсульфата натрия // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 521–527.
- [7] Roginsky V. Chain-breaking antioxidant activity of natural polyphenols as determined during the chain oxidation of methyl linoleate in Triton X-100 micelles // Archives Biochem. Biophys. 2003. V. 414. N 2. P. 261–270. [https://doi.org/10.1016/s0003-9861\(03\)00143-7](https://doi.org/10.1016/s0003-9861(03)00143-7)
- [8] Roginsky V. A., Tashlitsky V. N., Skulachev V. P. Chain-breaking antioxidant activity of reduced forms of mitochondria-targeted quinones, a novel type of geroprotectors // Aging. 2009. V. 1. N 5. P. 481–489. [https://doi.org/10.1016/s0003-9861\(03\)00143-7](https://doi.org/10.1016/s0003-9861(03)00143-7)
- [9] Плисс Е. М., Лошадкин Д. В., Гробов А. М., Кузнецова Т. С., Русаков А. И. Кинетическое исследование и моделирование окисления метиллинолеата в мицеллах // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 1. С. 67–72. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15010094> [Pliss E. M., Loshadkin D. V., Grobov A. M., Kuznetsova T. S., Rusakov A. I. Kinetic study and simulation of methyl linoleate oxidation in micelles // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9. N 1. P. 127–131. <https://doi.org/10.1134/S1990793115010091>].
- [10] Barclay L. R. C., Baskin S. J., Locke S. J., Schaefer T. D. Benzophenone-photosensitized autoxidation of linoleate in solution and sodium dodecyl sulfate micelles // Canad. J. Chem. 1987. V. 65. N 11. P. 2529–2541. <https://doi.org/10.1139/v87-422>
- [11] Castle L., Perkins M. J. Inhibition kinetics of chain-breaking phenolic antioxidants in SDS micelles. Evidence that intermicellar diffusion rates may be rate-limiting for hydrophobic inhibitors such as α -tocopherol // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6381–6382. <https://doi.org/10.1021/ja00280a041>
- [12] Paradies H. Shape and size of a nonionic surfactant micelle. Triton X-100 in aqueous solution // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. N 6. P. 599–607. <https://doi.org/10.1021/j100443a008>
- [13] Jaiswal S., Mondal R., Paul D., Mukherjee S. Investigating the micellization of the Triton-X surfactants: A non-invasive fluorometric and calorimetric approach // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 646. P. 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.12.051>
- [14] Uttam A., Chandrima J., Saptarshi M. Spectroscopic determination of critical micelle concentration in aqueous and non-aqueous media using a non-invasive method // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 364. N 2. P. 400–406. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.047>
- [15] Racz G., Csay T., Takacs E., Wojnarovits L. Degradation of Triton X-100 surfactant/lipid regulator systems by ionizing radiation in water // J. Radioanal Nucl. Chem. 2017. V. 314. N 2. P. 1189–1196. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5490-9>
- [16] Streletzky K., Phillis G. Temperature dependence of Triton X-100 micelle size and hydration // Langmuir. 1995. V. 11. N 1. P. 42–47. <https://doi.org/10.1021/la00001a011>
- [17] Tiller G., Mueller T., Docker M., Sturve W. Hydrogenation of Triton X-100 eliminates its fluorescence and ultraviolet light absorption while preserving its detergent properties // Anal Biochem. 1984. V. 141. N 1. P. 262–266. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(84\)90455-X](https://doi.org/10.1016/0003-2697(84)90455-X)
- [18] Valdes-Diaz G., Rodriguez-Calvo S., Perez-Gramatges A., Rapado-Paneque M., Fernandez-Lima F. A., Ponciano C. R., da Silveira E. F. Effects of gamma radiation on phase behaviour and critical micelle concentration of Triton X-100 aqueous solutions // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 311. N 1. P. 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.081>

- [19] Касаикина О. Т., Менгеле Е. А., Плащина И. Г. Окисление неионных поверхностно-активных веществ молекулярным кислородом // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 6. С. 730–734. <https://doi.org/10.7868/S0023291216060069> [Kasaikina O. T., Mengele E. A., Plashchina I. G. Oxidation of nonionic surfactants with molecular oxygen // Colloid J. 2016. V. 78. N 6. P. 767–771. <https://doi.org/10.1134/S1061933X16060065>].
- [20] Нечаев А. П., Николаева Ю. В., Пилипенко О. В., Дубровин Г. А., Самойлов А. В. Пути повышения стойкости низкожирных спредов к окислению с использованием природных антиоксидантов в мицеллированной форме // Пищ. пром-сть. 2018. № 3. С. 11–14.
- [21] Самойлов А. В. Новое слово в отечественной индустрии пищевых ингредиентов // Масла и жиры. 2016. № 3–4. С. 20–21.
- [22] Тринева О. В. Методы определения антиоксидантной активности объектов растительного и синтетического происхождения в фармации // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2017. № 4. С. 180–197.
- [23] Перевозкина М. Г. Тестирование антиоксидантной активности полифункциональных соединений кинетическими методами. Новосибирск, СибАк, 2014. 240 с.
- [24] Гребенюк А. Ю., Кирпичников М. П., Матич Л. Ю., Попов В. О., Раввин Н. В., Скрябин К. Г., Соколов А. В., Чулок А. А. Прогноз научно-технологического развития России: 2030. Биотехнологии / Под ред. Л. М. Гохберга, М. П. Кирпичникова. М.: Министерство образования и науки Российской Федерации, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 2014. 48 с.
- [25] Рогинский В. А., Уткин И. В. Кинетика автоокисления эфиров полиненасыщенных жирных кислот // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 4. С. 814–819.
- [26] Frei B., Stocker R., Ames B. Antioxidant defenses and lipid peroxidation in human blood plasma // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1988. V. 85. N 24. P. 9748–9752. <https://doi.org/10.1073/pnas.85.24.9748>

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МАССОПЕРЕНОСА СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ВОЛНЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

© Е. А. Салганский, Д. Н. Подлесный, М. В. Цветков, А. Ю. Зайченко

Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
E-mail: sea@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 13 апреля 2020 г.

После доработки 25 апреля 2020 г.

Принята к публикации 29 мая 2020 г.

Проведен термодинамический расчет возможности массопереноса соединений металлов в условиях фильтрационного горения металлосодержащих смесей. По результатам расчетов металлы были разделены на две группы: в первую отнесены металлы, которые образуют как конденсированную, так и газообразную фазы, во вторую группу — металлы, которые находятся только в конденсированной фазе. В условиях волны фильтрационного горения вследствие непрерывного испарения и конденсации можно организовать массоперенос соединений металлов первой группы с целью их концентрации в конкретной зоне реактора. Металлы второй группы не участвуют в процессе массопереноса в условиях волны фильтрационного горения и будут оставаться в твердых продуктах сгорания (в золе). Их концентрирование возможно только при наличии большого количества горючего компонента в исходной смеси. В этом случае из-за выгорания горючей части и сохранения соединений металлов в зольном остатке произойдет их концентрирование. Концентрирование металлов позволит осуществить их дальнейшее экономически обоснованное извлечение традиционными методами.

Ключевые слова: *фильтрационное горение; извлечение металлов; массоперенос; редкие и ценные металлы; термодинамические расчеты*

DOI: 10.31857/S004446182007018X

Под редкими металлами обычно понимают группу металлов, которые мало распространены в природе, а извлечение их из сырья связано с большими технологическими трудностями. Тем не менее редкие металлы играют важную роль в научно-техническом развитии. Например, Li, In, Ga, Ge, Mo, W, V являются незаменимыми компонентами высокопроизводительных и востребованных промышленных товаров (таких как жидкокристаллические панели, автомобили, сверхпроводящие катушки и т. д.), поэтому редкие металлы имеют важное значение в стратегическом, научном, промышленном и экономическом плане [1]. Из-за большого спроса на редкие металлы, низкого содержания в земной коре, а также неравномерного залегания в мире существует риск истощения природных источников редких металлов и перебоев их поставок в будущем, что вынуждает промышленность искать альтернативные источники сырья.

В мире проводятся исследования по извлечению ценных металлов из низкосортных руд [2], металлосодержащих отходов, таких как шахтные воды, зола уноса, отработанные растворы и катализаторы, отработанные батареи, шлаки и шламы [3, 4]. Твердые отходы черной и цветной металлургической промышленности (шламы, пыль, шлаки, красные глины и отходы обогащения), представляющие серьезную угрозу для окружающей среды [5], а также ряд бытовых отходов (неисправная электроника и бытовая техника) могут рассматриваться как вторичный ресурс для пиро/гидрометаллургического получения металлов [6, 7]. Каменные угли могут являться источниками стратегически важных элементов, таких как Ge, Ga, U, V, Se, Y, Sc, Nb, Au, Ag и Re, а также неблагородных металлов Al и Mg. Их добыча из угля в обозримом будущем может сделать этот источник экономически привлекательным вариантом, особенно

для основных стран-потребителей угля, таких как Китай, США, Россия, Индия [8].

В настоящее время внедрены различные методы извлечения редких металлов: пирометаллургический, биометаллургический, химический (выщелачивание), которые продолжают развиваться [9, 10]. Основная сложность при извлечении металлов заключается в том, что, как правило, их концентрация в сырье очень низкая, что затрудняет экономическую эффективность традиционных методов извлечения.

Процессы фильтрационного горения металлсодержащих топлив позволяют концентрировать редкие металлы путем массопереноса летучих соединений металлов и (или) за счет выгорания органической части топлива. Под фильтрационным горением понимается распространение волн экзотермического превращения в пористой среде при фильтрации газа [11]. Обычно этот процесс осуществляют в реакторах шахтного типа, в которых твердый горючий материал и газообразный окислитель движутся в противотоке навстречу друг другу [12, 13]. Процесс фильтрационного горения характеризуется высокой энергоэффективностью и устойчивостью к изменениям состава топлива за счет интенсивных процессов внутреннего теплообмена, которые позволяют накапливать тепловую энергию во фронте горения и приводят к образованию зональной структуры [14, 15]. В каждой зоне происходят физико-химические процессы, которые определяются условиями в этой зоне (температура, фазовые свойства, концентрации реагентов и т. д.). В результате возможно как разделение стадий сушки [16], пиролиза и окисления топлива [17] по длине реактора, так и их совместное протекание в одной области. Пространственное разделение зон обеспечивает локализацию определенных веществ в различных зонах в соответствии с их физико-химическими свойствами. Поскольку массоперенос летучих веществ из реакционной смеси сопровождается постоянными процессами испарения и конденсации, в случае массопереноса нескольких продуктов из исходной смеси их можно разделить в зависимости от их летучести, коэффициентов адсорбции и т. д. В результате технологии, основанные на фильтрационном горении, могут быть очень перспективными для извлечения некоторых металлов, особенно тех, которые могут образовывать относительно летучие продукты (как продукты окисления, так и восстановления).

Ранее экспериментально было показано, что возможно селективное концентрирование молибдена в волне фильтрационного горения, когда его исходная концентрация в сырье составляла 0.15 мас% [18]. В работе [19] построена и исследована двухтемпера-

турная одномерная модель фильтрационного горения в адиабатическом конечном реакторе в присутствии металлов. В результате расчетов на примере цинка показано, что при определенных скоростях воздуха и размерах частиц шихты может быть достигнуто полное извлечение металла из реактора. Какой режим горения следует выбирать для осуществления массопереноса того или иного металла, можно предварительно определить по результатам расчета равновесных концентраций продуктов реакции [20]. За счет волны фильтрационного горения при продуве большим объемом газового потока можно осуществить массоперенос распределенного в исходном топливе испаряющегося металла в газ с последующим выделением его известными методами.

Целью работы являлось проведение термодинамических расчетов для определения равновесных продуктов, образующихся в условиях фильтрационного горения металлсодержащих смесей. Данная работа является продолжением работ [19, 20].

Методика термодинамических расчетов

Для теоретического обоснования выбора значений управляющих параметров фильтрационного горения провели термодинамический анализ поведения металлсодержащих систем в условиях волны горения. Анализ провели с помощью программы расчета высокотемпературных термодинамических равновесий TERRA, задавая состав смеси, температурный интервал и давление [21]. В работе [21] на основе законов термодинамики с использованием принципа максимума энтропии построена модель равновесного состояния многокомпонентных гетерогенных систем произвольного состава. Разработанный универсальный алгоритм позволяет рассчитывать фазовый и химический состав рабочих сред химико-технологических, энергетических, металлургических процессов, а также их термодинамические и транспортные свойства.

С помощью расчетов определили наличие в продуктах соединений металлов в газовой или конденсированной фазе. Полагали, что исходная твердая фаза состоит из следующих компонентов: $C + H + \text{металл} + S$. Брутто-формулу углеводородной матрицы приняли $C_1H_{0.5}$ — это близко к формуле многих тяжелых нефтяных остатков. На основе литературных данных проведен анализ содержания стратегически важных металлов в виде примесей в различном сырье: угли, нефтекокс, тяжелые нефтяные остатки, бедные руды, отвалы энергетических предприятий, хвосты обогатительных фабрик. По результатам ана-

лиза определены объекты исследований: Be, Bi, Cd, Co, Cs, Ga, Ge, Hf, In, Li, Nb, Ni, Rb, Sc, Se, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Y, Yb, Zr. Характеристики газовой фазы принимали равными характеристикам воздуха. Полагали, что азот не вступает в химические реакции в рассматриваемых условиях, поэтому он в расчетах не участвует. Таким образом, рассматриваемая система имеет вид $Me_mC_1H_{0.5}O_xS_y$. Содержание металла в исходной смеси составляло 0.5 мас% от углерода, содержащегося в основной углеводородной матрице. В соответствии с выбранным содержанием рассчитывали параметр m для каждого металла.

При фильтрационном горении в зависимости от содержания твердого горючего в смеси могут формироваться две основные тепловые структуры волны горения — нормальная и инверсная. Нормальная структура реализуется при небольшом содержании твердого горючего в исходной смеси. Она характеризуется быстрым подъемом температуры перед фронтом горения и протяженной высокотемпературной зоной за фронтом с окислительной средой (с высоким содержанием кислорода). Инверсная структура реализуется при высоком содержании твердого горючего в исходной смеси. Она характеризуется протяженной высокотемпературной зоной с восстановительной средой (с высоким содержанием водорода и монооксида углерода) перед фронтом горения и быстрым спадом температуры за фронтом. В связи с этим рассматривали различное содержание кислорода в системе: недостаток кислорода для окисления углерода до монооксида углерода $x = 1$, избыток кислорода для полного окисления углерода и водорода $x = 2.4$ и промежуточный случай $x = 1.7$.

Так как в углях или нефтях может в небольших количествах присутствовать сера, рассматривали два случая: $y = 0$ или $y = 0.01$. Обычно рабочая температура в зоне горения поддерживается на уровне 1300–1500 К, но может быть увеличена и до 1700 К. Поэтому термохимические равновесия рассчитывали для температурного интервала 300–1700 К при давлении 1 атм.

Обсуждение результатов

Результаты расчетов, в которых соединения металла в продуктах помимо твердой присутствуют и в газовой фазе, рассмотрим на примере германия. В случае отсутствия серы исходная смесь имела следующий состав $Ge_{0.000826}C_1H_{0.5}O_x$. На рисунках представлены только соединения, содержащие германий. В восстановительной среде (недостаток кислорода) до температуры 900 К германий находится в форме

конденсированного диоксида германия (рис. 1, *a*). В диапазоне 900–1500 К диоксид германия начинает восстанавливаться до конденсированного германия и газообразного оксида германия. Максимальная концентрация германия в конденсированном виде наблюдается при температуре 900 К. При температурах выше 1500 К весь германий переходит в газообразное состояние, при этом увеличивается содержание германия и снижается содержание его оксида.

При увеличении содержания кислорода германий также находится в форме конденсированного диоксида германия (рис. 1, *б*, кривая 1) до температуры 900 К. Выше этой температуры диоксид германия начинает восстанавливаться и переходит в газообразный оксид германия (рис. 1, *б*, кривая 2). Другие соединения германия в этой системе отсутствуют. В окислительной среде, так же как и в предыдущем случае, в равновесном составе наблюдаются только два соединения германия — конденсированный диоксид (рис. 1, *б*, кривая 3) и газообразный оксид (рис. 1, *б*, кривая 4). Отличительной особенностью этого состава является то, что конденсированный диоксид германия начинает восстанавливаться при температурах выше 1400 К.

При наличии серы исходная смесь имеет состав $Ge_{0.000826}C_1H_{0.5}O_xS_{0.01}$. Присутствие серы изменяет равновесный состав продуктов. В восстановительной среде (рис. 1, *в*) до температуры 800 К германий находится в форме конденсированного диоксида германия (рис. 1, *в*, кривая 1). По сравнению с системой без серы пороговое значение температуры начала восстановления диоксида германия снизилось на 100° (рис. 1, *a*). С увеличением температуры германий переходит в форму газообразного сульфида германия (рис. 1, *в*, кривая 2).

При увеличении содержания кислорода (рис. 1, *г*) как и в предыдущем случае, до температуры 800 К наблюдается только конденсированный диоксид германия (рис. 1, *г*, кривая 1). С увеличением температуры конденсированный диоксид германия переходит в газообразные сульфид (рис. 1, *г*, кривая 2) и оксид германия (рис. 1, *г*, кривая 3). Максимум содержания сульфида германия наблюдается при температуре 820 К, после чего он постепенно снижается, при этом увеличивается содержание оксида германия.

В окислительной среде наличие серы не сказывается на равновесном составе соединений германия, который полностью совпадает с составом на рис. 1, *б*. В равновесном составе наблюдаются только два соединения германия — конденсированный диоксид и газообразный оксид.

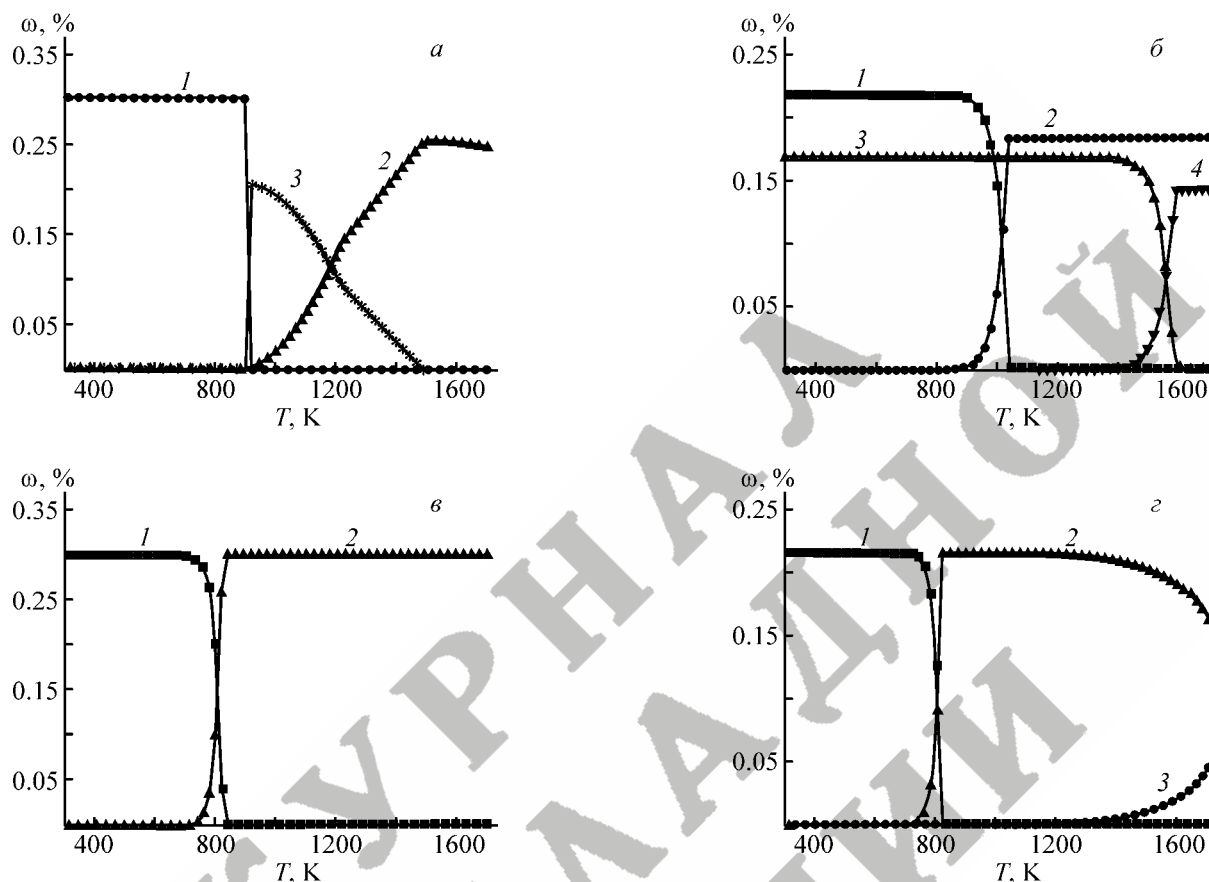


Рис. 1. Зависимость равновесного состава смеси от температуры.

а: 1 — $\text{GeO}_2(\text{c})$, 2 — $\text{GeO}(\text{g})$, 3 — $\text{Ge}(\text{c})$ для системы $\text{Ge}_{0.000826}\text{C}_1\text{H}_{0.5}\text{O}_1$; б: 1, 2 — система $\text{Ge}_{0.000826}\text{C}_1\text{H}_{0.5}\text{O}_{1.7}$; 3, 4 — система $\text{Ge}_{0.000826}\text{C}_1\text{H}_{0.5}\text{O}_{2.4}$; в: 1, 3 — $\text{GeO}_2(\text{c})$; 2, 4 — $\text{GeO}(\text{g})$; г: 1 — $\text{GeO}_2(\text{c})$, 2 — $\text{GeS}(\text{g})$ для системы $\text{Ge}_{0.000826}\text{C}_1\text{H}_{0.5}\text{O}_{1.7}\text{S}_{0.01}$; 3 — $\text{GeO}(\text{g})$ для системы $\text{Ge}_{0.000826}\text{C}_1\text{H}_{0.5}\text{O}_{1.7}\text{S}_{0.01}$.

Индексы: (с) — конденсированная фаза, (г) — газовая фаза.

Аналогичные расчеты были проведены для всех рассматриваемых металлов. По результатам расчетов металлы поделили на две группы: к первой относятся металлы, образующие как конденсированную, так и газообразную фазы в продуктах, и вторая группа — металлы, соединения которых находятся только в конденсированной фазе. К первой группе относятся металлы: Bi, Cd, Cs, Ge, In, Li, Rb, Se, Te, Tl, W. Ко второй группе относятся металлы: Be, Co, Hf, Ga, Nb, Ni, Sc, Sr, Ta, Ti, V, Y, Yb, Zr. Металлы в газовой фазе могут находиться как в виде свободных металлов, так и в виде оксидов, гидроксидов, сульфидов и сульфатов. В рассматриваемых условиях висмут, индий, таллий, селен и теллур могут переходить в газообразное состояние как в виде металла, так и в виде оксидов. Кадмий и литий присутствуют в газовой фазе только в виде металла. Цезий и рубидий могут переходить в газ в виде металла, гидроксида или сульфата. Германий может образовывать монооксид или сульфид германия в газовой фазе. Вольфрам пе-

реходит в газ только в виде триоксида. Соединения металлов этой группы, присутствующие в газовой фазе, в зависимости от исходных значений управляющих параметров процесса фильтрационного горения представлены в таблице.

На примере стронция показано поведение металлов из второй группы, соединения которых в продуктах находятся только в конденсированной фазе в рассматриваемых условиях. Для случая отсутствия в системе серы единственным соединением стронция до температуры 1200 К является карбонат стронция (рис. 2, кривая 1). При повышении температуры карбонат стронция разлагается до оксида стронция (твердая фаза) (рис. 2, кривая 2) и углекислого газа. Присутствие серы изменяет равновесный состав продуктов. В этом случае до температуры 850 К единственным соединением стронция также является его карбонат (рис. 2, кривая 3). Однако при дальнейшем повышении температуры карбонат стронция переходит в сульфид стронция (рис. 2, кривая 4).

Основные соединения металлов, находящиеся в газовой фазе

Металл	Исходная система $Me_mC_1H_{0.5}O_xS_y$					
	$x = 1, y = 0$	$x = 1.7, y = 0$	$x = 2.4, y = 0$	$x = 1, y = 0.01$	$x = 1.7, y = 0.01$	$x = 2.4, y = 0.01$
Bi	Bi	Bi	Bi, BiO	Bi, BiS	Bi, BiS	Bi, BiO
Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd
Cs	Cs, CsOH	Cs, CsOH	CsOH	Cs	Cs ₂ SO ₄	Cs ₂ SO ₄
Ge	Ge, GeO	Ge	Ge	GeS	GeS, GeO	GeO
In	In, In ₂ O	In, In ₂ O	In ₂ O	In, In ₂ O	In, In ₂ O	In ₂ O
Li	Li	—	—	—	—	—
Rb	Rb, RbOH	Rb, RbOH	RbOH	Rb	Rb ₂ SO ₄	Rb ₂ SO ₄
Se	Se	Se, SeO	SeO, SeO ₂	Se	Se, SeO	SeO, SeO ₂
Te	Te	Te	TeO, TeO ₂	Te	Te	TeO, TeO ₂
Tl	Tl	Tl	Tl, Tl ₂ O	Tl	Tl	Tl, Tl ₂ O
W	WO ₃	WO ₃	WO ₃	WO ₃	WO ₃	WO ₃

Металлы из второй группы в волне горения образуют следующие соединения: металлы, оксиды, карбиды, сульфиды и сульфаты металлов. Бериллий, гафний, скандий, иттрий, иттербий и цирконий образуют в волне горения только оксиды. Кобальт и никель могут находиться в конденсированном состоянии в виде металла или оксида. Ниобий и тантал образуют карбид или оксид. Стронций присутствует в виде оксида, карбоната, сульфида или сульфата стронция.

Металлы второй группы и их соединения не участвуют в процессах массопереноса в условиях волны

фильтрационного горения и будут оставаться в твердых продуктах сгорания (в золе). Их концентрирование будет возможно лишь при наличии большого количества горючей составляющей в исходной смеси. В этом случае за счет выгорания горючей части и сохранения соединений металлов в зольном остатке будет происходить их концентрирование.

Выводы

По результатам расчетов металлы поделены на две группы: первая — металлы, образующие как конденсированную, так и газообразную фазы в продуктах, вторая — металлы, находящиеся только в конденсированной фазе.

К первой группе относятся металлы: Bi, Cd, Cs, Ge, In, Li, Rb, Se, Te, Tl, W. В случае наличия соединений металлов в газовой фазе, как правило, это следующие соединения: металлы, оксиды, гидроксиды, сульфиды и сульфаты металлов. В условиях волны фильтрационного горения за счет постоянного испарения и конденсации можно организовать массоперенос соединений металлов первой группы с целью их концентрирования в определенной зоне реактора.

Ко второй группе относятся металлы: Be, Co, Hf, Ga, Nb, Ni, Sc, Sr, Ta, Ti, V, Y, Yb, Zr. Концентрирование металлов из этой группы возможно лишь в зольном остатке при выгорании органической части топлива. Чем выше содержание органической части в исходном топливе, тем выше степень концентрирования металлов в золе. Концентрирование металлов позволит проводить их дальнейшее извлечение традиционными методами.

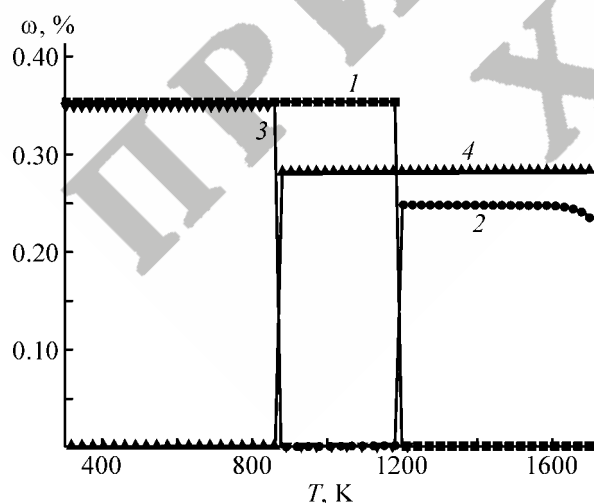


Рис. 2. Зависимость равновесного состава смеси от температуры.

Система: 1, 2 — $Sr_{0.000684}C_1H_{0.5}O_1$,
3, 4 — $Sr_{0.000684}C_1H_{0.5}O_1S_{0.01}$.
1, 3 — $SrCO_3(c)$; 2 — $SrO(c)$; 4 — $SrS(c)$.
Индекс: (c) — конденсированная фаза.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-24029-мк и государственного задания № 0089-2019-0018, номер госрегистрации АААА-А19-119-022690098-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Салганский Евгений Александрович, д.ф.-м.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0243-9992>

Подлесный Дмитрий Николаевич, к.ф.-м.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3527-324X>

Цветков Максим Вадимович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0797-0419>

Зайченко Андрей Юрьевич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1237-1995>

Список литературы

- [1] Jowitt S. M., Werner T. T., Weng Z., Mudd G. M. Recycling of the rare earth elements // *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* 2018. V. 13. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>
- [2] Anjum F., Shahid M., Akcil A. Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale // *Hydrometallurgy*. 2012. V. 117–118. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.01.007>
- [3] Brombacher C., Bachofen R., Brandl H. Biohydrometallurgical processing of solids: A patent review // *Appl. Microbiol. Biot.* 1997. V. 48. N 5. P. 577–587. <https://doi.org/10.1007/s002530051099>
- [4] Sethurajan M., Lens P. N., Horn H. A., Figueiredo L. H. A., van Hullebusch E. D. Leaching and recovery of metals // *Sustainable Heavy Metal Remediation*. 2017. P. 161–206. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61146-4_6
- [5] Sethurajan M., van Hullebusch E. D., Nancharaiah Y. V. Biotechnology in the management and resource recovery from metal bearing solid wastes: Recent advances // *J. Environ. Manage.* 2018. V. 211. P. 138–153. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.035>
- [6] Akcil A., Erust C., Gahan C. S., Ozgun M., Sahin M., Tuncuk A. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants — A review // *Waste Manag.* 2015. V. 45. P. 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>
- [7] Lu Y., Xu Z. Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective // *Resour. Conserv. Recy.* 2016. V. 113. P. 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.05.007>
- [8] Dai S. F., Finkelman R. B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects // *Int. J. Coal Geol.* 2018. V. 186. P. 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005>
- [9] Hennebel T., Boon N., Maes S., Lenz M. Biotechnologies for critical raw material recovery from primary and secondary sources: R&D priorities and future perspectives // *New Biotech.* 2015. V. 32. N 1. P. 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2013.08.004>
- [10] Nancharaiah Y. V., Mohan S. V., Lens P. N. Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 195. P. 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.058>
- [11] Lutsenko N. A. Numerical modeling of unsteady gas flow through porous heat-evolutional objects with partial closure of the object's outlet // *Int. J. Heat Mass. Transf.* 2014. V. 72. P. 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.01.046>
- [12] Toledo M., Ripoll N., Cespedes J., Zbogar-Rasic A., Fedorova N., Jovicic V., Delgado A. Syngas production from waste tires using a hybrid filtration reactor under different gasifier agents // *Energ. Convers. Manage.* 2018. V. 172. P. 381–390. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.046>
- [13] Салганский Е. А., Фурсов В. П., Глазов С. В., Салганская М. В., Манелис Г. Б. Модель паровоздушной газификации твердого горючего в фильтрационном режиме // *Физика горения и взрыва*. 2006. Т. 42. № 1. С. 65–72 [Salganskii E. A., Fursov V. P., Glazov S. V., Salganskaya M. V., Manelis G. B. Model of vapor-air gasification of a solid fuel in a filtration mode // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2006. V. 42. P. 55–62. <https://doi.org/10.1007/s10573-006-0007-9>]
- [14] Ruiz G., Ripoll N., Fedorova N., Zbogar-Rasic A., Jovicic V., Delgado A., Toledo M. Experimental and numerical analysis of the heat transfer in a packed bed exposed to the high thermal radiation flux // *Int. J. Heat Mass. Transf.* 2019. V. 136. P. 383–392. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.03.009>
- [15] Салганский Е. А., Фурсов В. П., Глазов С. В., Салганская М. В., Манелис Г. Б. Модель воздушной газификации твердого горючего в фильтрационном режиме // *Физика горения и взрыва*. 2003. Т. 39. № 1. С. 44–50 [Salganskii E. A., Fursov V. P., Glazov S. V., Salganskaya M. V., Manelis G. B. Model of air gasification of a solid fuel in a filtration regime // *Combust. Explos. Shock Waves*. 2003. V. 39. N 1. P. 37–42. <https://doi.org/10.1023/A:1022193117840>]

- [16] Strizhak P. A., Volkov R. S., Castanet G., Lemoine F., Rybdylova O., Sazhin S. S. // *Int. J. Heat Mass. Transf.* 2018. V. 127. P. 92–106. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.06.103>
- [17] Коротких А. Г., Слюсарский К. В., Дитц А. А. Исследование кинетики газификации угольного кокса в среде углекислого газа // *Хим. физика*. 2016. Т. 35. № 7. С. 16–22. <https://doi.org/10.7868/S0207401X16070050> [Korotkikh A. G., Slyusarskiy K. V., Ditts A. A. Kinetics of coal char gasification in a carbon dioxide medium // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2016. V. 10. N 4. P. 576–581. <https://doi.org/10.1134/S1990793116040059>].
- [18] Manelis G. B., Glazov S. V., Salgansky E. A., Lempert D. B., Gudkova I. Yu., Domashnev I. A., Kolesnikova A. M., Kislov V. M., Kolesnikova Yu. Yu. Extraction of molybdenum-containing species from heavy oil residues using the filtration combustion method // *Int. J. Heat Mass. Transf.* 2016. V. 92. P. 744–750. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.09.056>
- [19] Заславский Г. Е., Лемперт Д. Б., Манелис Г. Б. Извлечение металлов с помощью процесса фильтрационного горения // *Хим. физика*. 2014. Т. 33. № 1. С. 14–19. <https://doi.org/10.7868/S0207401X14010142>
- [20] Lempert D. B., Glazov S. V., Manelis G. B. Mass transfer in filtration combustion processes. InTech: Rijeka, Croatia, 2011. P. 483–498. <https://doi.org/10.5772/14526>
- [21] Трусов Б. Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // *Инж. журн.: наука и инновации*. 2012. № 1. С. 240–249. <https://doi.org/10.18698/2308-6033-2012-1-31>