

Атомная энергия и химическая промышленность

П. С. Савицкий

Член Государственного комитета по использованию атомной энергии СССР

Декабрьский пленум ЦК КПСС (1963 г.) обсудил доклад товарища Н. С. Хрущева «Ускоренное развитие химической промышленности — важнейшее условие подъема сельскохозяйственного производства и роста благосостояния народа». Как в самом докладе, так и в решении пленума подведены итоги развития экономики нашей страны, глубоко обоснована грандиозная программа химизации народного хозяйства и намечены небывалые темпы ее развития.

Общий объем производства химической продукции в следующем семилетии должен увеличиться в 3—3,3 раза. За семь лет предстоит построить примерно 200 новых и реконструировать свыше 500 действующих предприятий. На развитие химической промышленности и комплексную химизацию сельского хозяйства выделена огромная сумма капитальных вложений — 42 млрд. руб.

Для успешного решения этих задач необходимо сконцентрировать усилия представителей самых различных отраслей науки и техники, включая специалистов по ядерной физике и атомной технике. Как известно, решение проблем использования атомной энергии в свое время также потребовало координации и концентрации работ специалистов различного профиля. В частности, для развития атомной техники пришлось решать многие задачи и в области химии (например, по организации производства соединений высокой чистоты и созданию уникальных приборов). Эти контакты специалистов оказались благотворными и для химиков. Так, благодаря достижениям в области ядерной физики разработаны методы и аппаратура для регистрации и измерений с высокой точностью радиоактивных излучений (например, высокочувствительный радиоактивационный метод анализа). Уже давно в химической промышленности успешно используют-

ся радиоизотопные приборы, обеспечивающие контроль за полнотой протекания многих химических процессов и дающие возможность автоматизировать контроль производства.

Настоящая статья посвящена рассмотрению радиационно-химических реакций, протекающих под воздействием ионизирующих излучений. Как известно, любая химическая реакция с физической точки зрения сводится к перераспределению электронов в атомах реагирующих компонентов и является результатом взаимодействия атомов или молекул, обладающих минимально необходимой для осуществления данной реакции энергией. Эта энергия «активирования» молекул, являющаяся обычно результатом энергии их теплового движения, носит название энергии активации реакции. Вероятность химического взаимодействия атомов или молекул тем выше, чем больше число их соударений и чем выше температура системы. Поэтому для достижения нужных выходов химических продуктов, определяемых равновесными и кинетическими условиями проведения реакций, часто требуются высокая температура и давление, а также применение катализаторов. Это определяет необходимость создания сложной аппаратуры, использования дорогостоящих и дефицитных материалов, больших энергетических затрат. В то же время введение в реакционную систему катализаторов часто не позволяет получить высокочистые вещества, столь необходимые в различных областях народного хозяйства. Многочисленные исследования, проведенные в СССР и за рубежом, показали, что ионизирующие излучения являются мощным комплексным фактором ускорения химических реакций, который открывает пути к осуществлению новых процессов и получению уникальных материалов.

Возможность осуществления радиационно-химических реакций, протекающих при воз-

действию на систему радиоактивного излучения, обусловлена в основном взаимодействием β -частиц и γ -лучей с электронными оболочками атомов. В результате такого взаимодействия происходит перескок электронов на более высокий энергетический уровень (возбуждение молекул) или даже полный отрыв электронов от атомов или молекул, приводящий к их ионизации или образованию свободных радикалов. Все эти процессы, повышающие энергию взаимодействующих атомов и молекул или снижающие энергию активации реакции, настолько резко ускоряют ее течение, что позволяют осуществить многие химические реакции в поле облучения при низких температурах и давлениях, до этого казавшиеся неосуществимыми. Можно сказать, что радиоактивное излучение является уникальным, высокоэффективным и «чистым» катализатором, не вносящим в систему никаких примесей.

В одной из самых молодых отраслей химии — в области исследования радиационно-химических процессов — сделаны, безусловно, лишь первые, но очень важные шаги. Необходимо интенсивно работать над теоретическими аспектами этой проблемы. Уже к настоящему времени советскими и зарубежными исследователями накоплен значительный опыт, представляющий не только научный, но и практический интерес. Показана принципиальная возможность радиационно-химического осуществления таких важных в основной химии процессов, как прямой синтез азотной кислоты из соответствующих элементарных газов, окисление двуокиси серы в трехокись, синтез гидразина из аммиака и др. В области органической химии весьма важны работы по радиационно-химическому крекингу нефтяных фракций, осуществляемому при более низких температурах и приводящему к более высокому выходу непредельных углеводородов, столь нужных промышленности органического синтеза. Не меньший интерес представляют и радиационно-химические процессы окисления углеводов (например, получения фенола из бензола), получение фосфор-, мышьяк- и кремнепроизводных углеводов, а также процессы галогенирования, сульфирования и сульфохлорирования. Следует отметить, что многие из таких соединений являются ядохимикатами или промежуточными продуктами их синтеза. Кроме того, процесс окисления углеводов, необходимый для получения их многообразных практически важных соединений, не может быть осуществлен обычным химическим способом.

Практическое значение радиационно-химических реакций прежде всего определяется их эффективностью, которую обычно характеризуют величиной G — количеством прореагировавших молекул на каждые 100 эв поглощенной энергии радиоактивного излучения. В зависимости от характера радиационно-химического процесса эта величина меняется в очень широких пределах.

Установлено, что величина G особенно велика в ценных системах и мала для энергоемких процессов. Следует отметить весьма высокие значения G для реакции полимеризации и превращений в полимерных системах. Как известно, ценные реакции характерны, в частности, для непредельных органических соединений, содержащих двойные и тройные связи. Процессы взаимодействия ненасыщенных соединений лежат в основе одного из важнейших методов получения высокомолекулярных соединений — реакции полимеризации, сводящейся к соединению силами химической связи многих тысяч одинаковых мономерных молекул. В связи с большим практическим значением высокомолекулярных веществ и большим значением G для реакций ненасыщенных молекул именно изучение реакций полимеризации оказалось в центре внимания исследователей в области радиационной химии. Прежде всего было установлено, что процесс радиационно-химической полимеризации может быть осуществлен в газовой, жидкой и твердой фазах. Примером детального изучения радиационной полимеризации в газовой фазе является получение полиэтилена. В обычных условиях полимеризацию этилена проводят при высоком давлении и в присутствии катализаторов. В случае же воздействия на этилен γ -излучения даже без катализатора получается твердое вещество; G такой реакции равно ~ 2000 . Примером радиационной полимеризации в жидкой фазе может служить получение полистирола, а в твердой (что практически недостижимо в обычных химических условиях) — полимеризация метилметакрилата, стирьбена и других веществ. При этом радиационная полимеризация не только позволяет получать полимер высокой чистоты, не содержащий остатков катализатора и других примесей, но и осуществлять процессы, трудно или вообще не реализуемые в обычных химических условиях. Так, полимеризовать обычным путем удается лишь тетрафторэтилен (мономер для получения фторопласта-4). В условиях же радиационной полимеризации получают полимеры из фторирован-

ных производных пропилена, бутадиена и других соединений. Наконец, радиационно-химические процессы позволяют осуществлять своеобразные «реакции-прививки» мономера к полимеру — процессы, получившие название графт-сополимеризации. Поскольку прививка может быть осуществлена на любых полимерах, в частности на полимерах неорганических, метод графт-сополимеризации открывает возможность получить высокомолекулярные соединения с уникальными свойствами, например с высокой механической прочностью и термостойкостью.

Не меньшее значение имеет и радиационно-химический способ придания нужных свойств уже готовым полимерам. Как показали многочисленные исследования, под действием радиоактивного излучения высокомолекулярные соединения в зависимости от их природы могут упрочняться («сшиваться») или разрушаться. Процесс упрочнения является результатом образования под действием излучения новых химических связей в высокомолекулярном продукте, обычно связей между отдельными полимерными цепочками. Процесс сшивания цепей или образования поперечных связей придает молекулам трехмерную пространственную структуру, в результате чего существенно повышаются механическая прочность и термостойкость полимера. Наиболее яркими примерами сшивания являются процессы сшивания полиэтилена и вулканизации каучука. В обычных условиях процесс вулканизации осуществляется с применением серы или других добавок при повышенной температуре. Действие радиоактивного излучения заменяет процесс вулканизации. Полученный радиационно-химическим способом «бессернистый каучук» по своим свойствам значительно превосходит обычную резину, в частности, потому, что возникают поперечные связи не через серу, а непосредственно между атомами углерода. Облученный полистирол не набухает и не растворяется в органических растворителях. Изделия из облученного полиэтилена устойчивы даже при 200° С.

В настоящее время в нашей стране в лабораторных условиях разработано достаточное число радиационно-химических процессов, однако внедрение их в практику неоправданно отстает. По нашему мнению, в ближайшее время главной задачей в этой области должно быть промышленное опробование наиболее перспективных радиационно-химических процессов. Только после решения этой задачи мы получим ответы на многие вопросы, которые сейчас нам

мало известны (об экономичности и эффективности процессов, их аппаратном оформлении), и другие данные, необходимые для организации промышленных процессов.

Анализируя и оценивая уровень научных исследований в области изучения радиационных процессов, а также привлекаемые для этой цели экспериментальные средства и энергетические источники излучений, можно высказать некоторые соображения о дальнейших направлениях развития научно-исследовательских работ и более полном использовании имеющихся в нашем распоряжении источников ядерных излучений. Перечислим главные направления, по которым, по-видимому, следует развивать научные исследования:

дальнейшие теоретические исследования элементарных процессов и механизма радиационно-химических реакций для установления закономерностей и нахождения путей управления химическими процессами;

изучение радиационной полимеризации предельных углеводородов, фтор-, хлор- и азотсодержащих соединений, ненасыщенных полиэфирных смол и других соединений;

радиационная модификация природных и синтетических материалов (древесины, текстильных изделий, кордных материалов), радиационная прививка органических веществ на неорганическую основу для получения новых минералорганических сорбентов и ионообменников;

радиационное окисление предельных и циклических углеводородов с целью замены ценных пищевых жиров в производстве моющих средств;

радиационное хлорирование и сульфохлорирование органических соединений;

разработка радиационных процессов, заменяющих процессы, протекающие под воздействием ультрафиолетовых лучей, с целью упрощения технологии и повышения выходов и чистоты готовой продукции;

исследование возможности улучшения свойств катализаторов (активность, избирательность) под воздействием радиации;

разработка радиационных процессов получения металлоорганических соединений.

Мы располагаем огромными возможностями для проведения указанных выше и других научных исследований. Необходимо взять решительный курс на внедрение разработанных радиационно-химических процессов в практику и проведение в этой области сложных экспериментов.

Следует отметить, что до настоящего времени большая часть исследований и разработок с применением больших источников γ -излучения осуществляется с помощью Co^{60} , искусственно получаемого в реакторе. Между тем, хотя сам ядерный реактор является мощным генератором энергии, он еще мало используется для этих целей.

Как в СССР, так и за рубежом предложено несколько схем применения ядерных реакторов для производства химических продуктов, начиная от непосредственного использования энергии осколков внутри реактора (для осуществления в первую очередь эндотермических реакций) и кончая активацией теплоносителя и использования его для инициирования химических реакций вне активной зоны реактора.

В проблеме использования хемоядерных реакторов еще имеется много нерешенных вопросов. Заманчивая идея непосредственного использования энергии осколков осложняется тем, что реакционная смесь загрязняется осколками деления. Поэтому проблема очистки готового продукта от загрязнений является главной и наиболее сложной задачей. Ряд исследований, выполненных в этом направлении в институтах СССР и за рубежом, показали, что, несмотря на сложность очистки продуктов от осколков деления, эта задача будет решена.

Для осуществления радиационно-химических процессов необходимо создать совершенно новую конструкцию реактора. В хемоядерном реакторе вместо применяемых обычно массивных твэлов, заключенных в специальные оболочки, должны использоваться тонкие твэлы или во всяком случае такие, которые обеспечат максимальное рассеяние продуктов деления. Кроме того, энергию осколков деления можно также использовать в энергетических реакторах для производства химических продуктов и электроэнергии. Такие двухцелевые реакторы будут снижать стоимость электроэнергии и получаемой на них химической продукции.

Большой интерес представляет использование электронных ускорителей в качестве источников излучения. Электронные ускорители эффективнее применять для таких систем, где требуется небольшое и контролируемое проникающее излучение, высокие дозы и производительность. Изотопные источники, как правило, применяются для систем, где требуется сильное проникающее излучение и большая надежность.

Следует отметить, что исследованиям радиационных процессов с применением ускорительной техники у нас еще мало уделяют внимания. Между тем мы располагаем большими возможностями для разработки и создания различных типов аппаратов для этих целей. Напомним, что первый промышленный процесс сшивания полиэтилена был выполнен на электронном ускорителе. Электронные ускорители могут быть с успехом использованы для довулканизации автомобильных шин, получения «привитых» сополимеров (графт-сополимеров) и совершенно новых материалов с разнообразными полезными свойствами.

Важнейшим вопросом в настоящее время является экономика радиационно-химических процессов. Этот вопрос нельзя исключать из общих аспектов рассматриваемой проблемы. Многие исследователи сходятся на том, что если окупаемость радиационно-химических процессов на данной стадии разработок еще спорна, то в перспективе они сулят большие выгоды. В настоящее время опыт и расчеты показывают, что такие процессы, как получение гидразина, сшитого полиэтилена, являются экономически выгодными.

При решении вопроса о капитальных вложениях в радиационную химию нельзя не вспомнить некоторые исторические аналогии. Когда начались работы по ядерной энергетике, экономика была далеко не в ее пользу. Первые киловатт-часы энергии стоили значительно дороже электроэнергии, получаемой на тепловых электростанциях. Однако, как известно, над проблемой ядерной энергетике продолжают усиленно работать многие страны.

Программу работ по использованию атомной энергии для разработки химической технологии необходимо строить на приемлемой пропорциональной основе, исходя из тех же принципов и соображений, которые лежат в основе работ по ядерной энергетике.

Излишне подчеркивать, что для развития химической промышленности в предстоящем семилетии и в будущем потребуются огромные энергетические затраты. Поэтому привлечение новых источников атомной энергии окажет большое влияние на энергетический баланс страны и даст ей много новых химических материалов.

Поступила в Редакцию 25/1 1964 г.

