

УДК 66.022.5:544.463

С.П. Кочетков, Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ФОСФОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И В ПРОИЗВОДСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ*

(Московский государственный открытый университет (филиал в г. Воскресенск),
Ивановский государственный химико-технологический университет)

С учетом изменений структуры мирового производства и потребления удобрений и чистых фосфорных солей, а также катализаторов и сорбентов, используемых на различных стадиях указанных производств, показаны перспективы применения нанотехнологий, а также наноконпозиций в указанной отрасли химической промышленности с целью повышения эколого-экономической эффективности и безопасности. Анализ нанометодов производства приведен в виде обзора опубликованных источников и разработок, произведенных с участием авторов настоящего сообщения.



Кочетков Сергей Павлович –

д.т.н., профессор Московского государственного открытого университета, филиал в городе Воскресенске. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов, очистка технологических газов и минеральных кислот.
Тел.: +7(49644)20746
e-mail: kafedra_filosofi@inbox.ru



Смирнов Николай Николаевич –

д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов, очистка технологических газов и минеральных кислот.
Тел.: +7(4932)327410
e-mail: smirnov@isuct.ru



Ильин Александр Павлович –

д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ ИГХТУ. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов и сорбентов, механохимия, реология масс катализаторов и сорбентов.
Тел.: +7(4932)327410
e-mail: ilyinap@isuct.ru

Ключевые слова: механохимический синтез, фосфатное сырье, экстракционная фосфорная кислота, активный уголь, оксидные катализаторы, диспергационно-конденсационный метод получения нанодисперсных систем

ПРАКТИЧЕСКАЯ АКТУАЛЬНОСТЬ

Потребление фосфатного сырья в мире превысило в 2009 г. 51 млн.т. P₂O₅. При этом 87 % идет на получение удобрений, 6 % - на кормовые фосфаты и 7 % - на технические и пищевые соли, а также медицинские препараты [1].

Основное количество удобрений производится из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), которая потребляет до 90 % добываемых

фосфатов. ЭФК содержит около 7-10 % примесей и используется, в основном, для получения концентрированных фосфорных удобрений (фосфорных и комплексных), которые пользуются спросом на мировом рынке. При этом для получения этих концентрированных удобрений в водорастворимой форме предприятия химической индустрии России используют практически единственный источник сырья – апатитовый концентрат

* Обзорная статья

Кольского месторождения, запасы которого иссякают. В мировой практике для этих целей используют также богатые фосфором концентраты Афганских и Флоридских (США) месторождений.

Производство таких удобрений выгодно для производителя, учитывая их высокие рыночные цены (в настоящее время) и низкие транспортные издержки на единицу действующих веществ, однако в экологическом отношении – это пример крайне нерационального использования фосфора, так как большая часть удобрений вымывается из почвы стоками в мировой океан и там теряется безвозвратно. К тому же повышенное содержание фосфора вызывает бурное увеличение биомассы водных растений, «цветение» водоемов и их эвтрофикацию. Кроме того, технологические потери при производстве ЭФК загрязняют атмосферу, гидросферу и почву, ухудшая состояние окружающей среды.

Рано или поздно положение может стать катастрофическим, так как фосфор – это наиболее уязвимое звено в жизненной цепи, обеспечивающей существование человека.

Условия выхода из экологического кризиса общеизвестны: рациональное и комплексное использование фосфорного сырья, использование нанотехнологий переработки и получение экологически безопасных продуктов, таких как очищенные фосфорные кислоты (ОФК) и чистые фосфорные соли на их основе (кормовые, пищевые, медицинские), выпуск которых ежегодно возрастает в мире на 3-4%. Потребность в пищевых солях составляет 500 кг на человека в год.

Применение нанотехнологий в производстве катализаторов и сорбентов дает импульс для развития практически всей промышленности, так как более 80 % всех процессов в химической, нефтехимической и других отраслях являются каталитическими. Энергоэффективный механохимический синтез (МХС) каталитических наноконпозиций, вероятно, будет одним из самых многообещающих потому, что позволяет получать качественные контакты различного состава по экологически безопасной технологии.

В производстве сложных азото-фосфорных удобрений подобные наноматериалы могут быть использованы на различных стадиях сложной технологии получения азотного компонента и, в частности, при получении водорода путем конверсии природного газа и далее монооксида углерода. Полученный при этом водород идет на стадию синтеза аммиака, которая также каталитическая, а может быть использован как основа для экологически перспективной, альтернативной водородной энергетики. Отдельные сорбционно-ак-

тивные наноконпозиции рекомендовано использовать при получении концентрированной и очищенной фосфорных кислот в условиях высокодисперсных газожидкостных сред, а также для очистки отходящих газов указанных производств в основном от фтористых соединений.

Практическая актуальность перечисленных проблем (прежде всего экологического характера) обоснована в публикациях [2].

НАНОТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УДОБРЕНИЙ

Использование для получения удобрений огромного количества апатитового сырья, перерабатываемого кислотными методами в водорастворимые формы, способствует усугублению нарастающих экологических проблем в данной отрасли химического производства: большим потерям и выбыванию из биохимического круговорота азота и фосфора, увеличению удельной природоемкости по сырью, энергетике и загрязнениям, истощению фосфатного сырья и увеличению загрязнений, что отнюдь не способствует выходу из экологического кризиса. Указанные проблемы могут успешно решаться с использованием нанотехнологий в переработке фосфатов, разработанных и апробированных в опытно-промышленных условиях совместно рядом организаций: ИГХТУ, ОАО «Воскресенский НИУиФ», ГУП ГИГХС, ГОУ ВПО МГОУ (Воскресенский филиал).

В данных проектах предусмотрено переориентирование фосфорной промышленности на использование дефицитного Кольского апатитового сырья для переработки в экологически безопасную и экономически выгодную продукцию (ОФК, пищевые и технические фосфаты). Производство же удобрений рекомендовано осуществлять с использованием низкосортного фосфатного сырья (Егорьевского, Чилисайского, Вятско-Камского и других месторождений), которые нецелесообразно перерабатывать кислотными методами в водорастворимые формы [3-5].

В течение трех последних десятилетий прошлого века была разработана и апробирована в опытно-промышленных условиях технология МХС фосфоритов в удобрения пролонгированного действия [5-8]. На примере егорьевского фосфорита было показано, что за счет превращения механической энергии в химическую в результате разрыва молекулярных связей значительно улучшались физико-химические свойства продуктов и, прежде всего, растворимость. Это позволяло получать удобрения и тукосмеси с 95%-ной усвояемостью (в водной, лимонной и цитратной формах). Разработанная технология отличается высокой экологичностью из-за полного отсутствия от-

ходов. Отдельные примеси в сырье (например, железо, кремний и др.) в процессе механоактивации оказывают положительное каталитическое действие на агрохимические свойства, например, растворимость, так как последняя коррелирует с работой выхода электрона оксидов этих примесных соединений [9-11].

В указанных работах мерой МХ эффекта считалось изменение лимоннокислой растворимости фосфатов ($\Delta\alpha$). При этом авторами использовалась «мокрая» механохимическая активация (МХА), при которой роль воды жидкой фазы сводится к инициированию протекания МХ реакций и изменению фазового состава фосфатов кальция с ее участием, а также к упрочению связи растворителя жидкой фазы с активированной твердой фазой за счет вовлечения кислорода в координационную связь с катионом Ca^{2+} , а протона – в водородную с анионом PO_4^{3-} .

В качестве энергетической меры реакционной способности фосфатов после МХА использовали величину изменения избыточной энтальпии ($\Delta H_{\text{изб}}$). Так как на всех этапах степень превращения в лимоннорастворимую форму носит экспоненциальный характер, а изменение избыточной энтальпии лишь на последнем этапе имеет отклонение от экспоненты, следует считать, что последняя отражает полную энергию активации, нереализованной частью которой в данном процессе и является $\Delta H_{\text{изб}}$. С учетом вышеуказанного, полная энергия активации складывается из $\Delta H_{\text{изб}}$ и энергии, пошедшей на протекание механохимической реакции: $E_{\text{м.а.}} = \Delta H_{\text{изб.}} + E_{\text{м.х.р.}}$. В свою очередь, $\Delta H_{\text{изб.}}$ складывается из энергии, аккумулированной на поверхности и во внутренних дефектах: $\Delta H_{\text{изб.}} = E_s + E_{\text{вн.деф.}}$. С учетом вышесказанного и согласно литературным данным, полную энергию активации предложено рассчитывать с помощью уравнения: $k_1/k_2 = \exp(E_{\text{м.а.}}/RT)$, где k_1/k_2 – отношение скоростей растворения в лимонной кислоте активированного и неактивированного образцов с одинаковой поверхностью; R – газовая постоянная; T – средняя температура растворения.

При переработке фосфоритов непосредственно в удобрения ввиду малого содержания фосфора при «мокрой» МХА значительный практический интерес представляет использование в качестве жидкой фазы азот- или калийсодержащих растворов, позволяющих увеличить сумму питательных элементов и повысить агрохимическую ценность. Используемые растворы NH_4NO_3 , NH_4OH , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl , K_2SO_4 помимо изменения рН системы положительно действуют на глубину протекания механохимического процесса. Судя по изменениям величин α и $\Delta H_{\text{изб.}}$, наиболее эффек-

тивен из вышеперечисленных нитрат аммония, используемый в виде 54 %-го раствора. Химическим анализом и методом ДТА установлено химическое взаимодействие нитрата аммония с активированным фосфатом с образованием довольно прочных поверхностных наноконпозиций со свободными связями катионов кальция, образующимися на дефектных участках поверхности при активации. Связывание кальция приводит к увеличению растворимости в лимонной кислоте полученного соединения [11-12].

НАНОТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ И ОЧИЩЕННЫХ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Объем мирового спроса на фосфорную кислоту технических и пищевых марок (ОФК) оценивается в настоящее время на уровне 3,5 млн. т P_2O_5 и ежегодно растет [1]. Нанотехнологии получения ОФК из кольского апатита разработаны совместно в ОАО «Воскресенский НИУиФ» и ГОУ ВПО ИГХТУ, апробированы в опытно-промышленных условиях и отличаются высокой экологичностью, меньшей природоемкостью по сырью, энергоресурсам и загрязнению, а также более высокой ресурсоотдачей по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами.

Технологии осуществляются с использованием интенсивного тепломассообменного аппарата – концентратора-дефторатора тарельчатого типа, работающего в пенном режиме, а также угольного адсорбента, активированного в условиях механохимического синтеза [3-13].

Процесс заключается в комбинированной тонкой очистке ЭФК от фтора, сульфатов, железа и других примесей и подробно описан в источниках [1, 14, 15].

Для механохимии жидкости в объеме равновесного флюида (жидкость – газ) единственным видом деформации является всестороннее сжатие, а локальное механическое состояние характеризуется заданием давления P . Если в качестве средства берется стандартное химическое средство реакции A_s , то уравнение $\frac{dA_s}{dP} = -\Delta V$ выражает принцип смещения химического равновесия под действием давления.

Иллюстрировать это можно моделью процессов дегидратации и дефторирования ЭФК на примере испарения сферической капли в газовую фазу в зависимости от ее размера. Благодаря Лапласову давлению $2\delta/r$ (δ – поверхностное натяжение, r – радиус капли) давление внутри капли тем больше, чем меньше ее радиус. При этом эффективным показателем структуры пенного слоя можно считать межфазную поверхность – S . Ис-

ходя из предположения, что капли фосфорной кислоты имеют сферическую форму, межфазная поверхность может быть определена по уравнению: $S = 4\pi r^2 n_k$, где n_k – число капель кислоты, которое можно определить, допуская их постоянное число в ходе реакции через массу кислоты – m_0 , ее плотность – $\rho_{\text{эфк}}$ и средний радиус одной капли – r_0 в некий момент времени по уравнению

$$n_k = \frac{3 \cdot m_0}{4 \cdot \pi \cdot r_0^3 \cdot \rho_{\text{эфк}}}$$

Указанные выше процессы, связанные с очисткой и концентрированием в свете приведенных теоретических аспектов, протекают при более низких температурах, чем в стандартных условиях, обуславливая пониженную энергоёмкость [16].

Адсорбенты, полученные в условиях механической активации, отличаются управляемой избирательностью по отношению к примесям [15].

В результате такой технологии получают ОФК пищевого и медицинского качества с порядком содержания примесей в %: фтора – 10^{-4} , железа – 10^{-3} , сульфатов – 10^{-3} , мышьяка – 10^{-7} , тяжелых металлов – 10^{-8} [17,18].

Экологическая чистота фосфорных солей, полученных из такой ОФК, идентифицируется по изменению цветности (обесцвечиванию), так как степень белизны продуктов коррелирует с содержанием органических примесей. Если в качестве адсорбента используются окисленные угли, модифицированные МХ способом, то органические вещества (гуминовые), ответственные за окраску ЭФК могут быть удалены из кислоты только по молекулярному механизму, в то время как на углях в ОН-форме (не окисленных) сорбция органических кислот и их солей протекает как по молекулярному, так и по анионообменному механизмам [19-21].

В технологических схемах, где в одном циркуляционном контуре располагаются концентратор-дефторатор и адсорбционная колонна с углем, такие взаимодействия следует рассматривать в трехфазной системе, где газовая фаза – теплоноситель [4, 13, 19, 22].

В целом применение адсорбента позволяет решить ряд проблем:

1 – удаление гелеобразного осадка, состоящего из соединений Al, Fe, Si, Ca и др.;

2 – повышение степени очистки от соединений фтора и катионов металлов;

3 – понижение энергетических затрат на дефторирование кислоты;

4 – ускорение процессов кристаллизации и снижение концентрации взвешенных частиц.

За счет суммарного действия всех факторов на комплекс рассмотренных процессов при-

менение адсорбента позволяет очистить ЭФК от фтора ~ на 90 % выше, чем при отдувке без адсорбента [23].

При этом увеличивается также скорость отдувки соединений фтора за счет хемосорбции продуктов разложения комплексных соединений Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} . Установлено каталитическое действие сорбента в процессе разрушения фтор-комплексов. Фторирование окисленной поверхности угля инициирует разложение кремнефтористоводородной кислоты с выделением тетрафторида кремния в газовую фазу, а поверхностно-индуцированный гидролиз фторсодержащих комплексов железа и алюминия вызван фторированием окисленной поверхности угля [13, 15, 23].

На данном основании разработаны и предложены принципиальные технологические схемы получения угольного адсорбента методом МХ активации в паровоздушной среде и получения ОФК, разработаны рекомендации по их промышленной реализации. Очистку предложено осуществлять на движущемся слое адсорбента. Схема представлена на рис. 1. С учетом особенностей дефторирования фосфорной кислоты в присутствии угольного сорбента рассмотрены разные технологические схемы производства ОФК, реализующие отдельные элементы нанотехнологий (табл. 1).

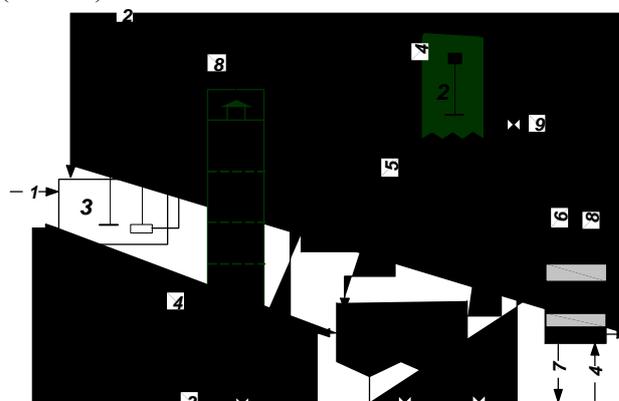


Рис. 1. Схема очистки ЭФК в дефтораторе-концентраторе на циркулирующем угольном адсорбенте-катализаторе. 1 – концентратор-дефторатор; 2 – сборник продукционной кислоты; 3 – сборник исходной кислоты; 4 – насос погружной; 5 – отстойник; 6 – сборник; 7 – регенератор; 8 – гидроциклон. Потоки: 1- исходная кислота; 2- регенерированный уголь; 3- рециркуляция угля; 4 – пар; 5- осветленная, очищенная фосфорная кислота; 6 – 2% H_2SiF_6 ; 7 – в цех фтористых солей; 8 – отходящие газы на абсорбцию; 9 – осветленная ОФК

Fig. 1. The scheme of purification of extraction phosphoric acid in defluorinator- concentrator on circulating carbon adsorbent-catalyst. 1 - defluorinator- concentrator; 2 - tank of production acid; 3 - collector of initial acid; 4 - submersible pump; 5 - precipitation tank; 6 – tank; 7 - regenerator; 8 – hydrocyclone. Flows: 1 - initial acid; 2 - regenerated carbon; 3- recirculation of carbon; 4 – steam; 5 – clarified and purified phosphoric acid; 6 - 2% H_2SiF_6 ; 7 - to the plant of the fluoric salts; 8 - effluent gas for absorption; 9 - clarified phosphoric acid

Сравнительная характеристика способов очистки ЭФК
Table 1. The comparative parameter of purification methods of extraction phosphoric acid

Способ очистки ЭФК	Состав продукционной экстракционной фосфорной кислоты *, масс. %						Масса кислоты, очищаемая единицей массы адсорбента, кг/кг	Удельные затраты энергии, кг у.т./т P ₂ O ₅
	H ₃ PO ₄	SO ₄ ²⁻	F	Fe	Al	SiO ₂		
В концентраторе-дефтораторе без адсорбента	73	0,3	0,2	0,45	0,4	0,15	-	350-400 [24]
В концентраторе-дефтораторе с неподвижным адсорбентом	73	0,01	0,005	0,01	0,01	0,01	5-10	300-350 [25]
В концентраторе-дефтораторе с циркулирующим адсорбентом	73	0,03	0,001	0,005	0,004	0,002	50	270-290 [26]

Примечание: *остальное вода, прочие примеси <0,01 %

Note: *everything else is water. Other impurities amount is less then 0.01%

Совмещение стадий концентрирования – дефторирования с адсорбцией посредством организованной циркуляции угольного адсорбента позволяет интенсифицировать процесс, что обеспечивает снижение энергозатрат, расхода адсорбента и повышение степени очистки кислоты. В основе комбинированной очистки ЭФК находится эффективное дефторирование в условиях интенсивного теплообмена в аппаратах тарельчатого типа в присутствии адсорбента. Показано, что дефторирование в этих условиях подчиняется основным закономерностям межфазных взаимодействий в протопотоке кислоты и газов с высокой скоростью и ведет к более интенсивному переносу продуктов из жидкой в газовую фазу.

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Использование элементов МХА и МХС в технологии катализаторов и сорбентов начинало осуществляться в исследованиях и разработках ГОУ ВПО ИГХТУ начиная со второй половины прошедшего века [27-31] и особенно успешно развивается в настоящее время [32-39].

Основное внимание в этих работах уделяется исследованию элементов нанотехнологий с получением наноконпозиций применительно к низко- и среднетемпературным катализаторам паровой конверсии монооксида углерода на основе оксидов меди, магния, алюминия, цинка, железа, кальция и др. [13, 40-45]. За последние годы опубликован также ряд работ, связанных с получением наноконпозиций сорбционных материалов применяемых для экологической очистки газовых сред (например: очистки выхлопных газов произ-

водства ЭФК [46-48], а также жидких продуктов (например, фосфорной кислоты, минеральных масел и др.) [13, 49-52].

Так на примере исследований МХС различных сочетаний вышеперечисленных оксидов в системах твердое-твердое, твердое-жидкое, твердое-жидкое-газ проводилась оценка энергетической эффективности и качества получаемых продуктов для различных МХ методов [13].

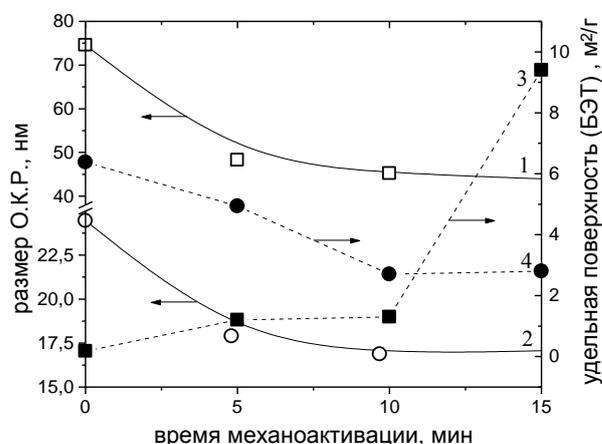


Рис. 2. Влияние времени МХ активации на размер кристаллитов и уд. поверхность оксидов магния и меди: 1,3-размеры кристаллитов (размер ОКР) и удельная поверхность MgO; 2,4-размеры кристаллитов и удельная поверхность CuO
 Fig. 2. The effect of mechanical activation time on the crystallite size and specific surface of magnesium and copper oxides: 1,3-sizes of crystalline particles (the size of region of coherent scattering) and specific surface of MgO; 2,4-sizes of crystalline particles and specific surface of CuO

Твердофазный МХ синтез катализаторов и сорбентов относится к диспергационным методам, основанным на измельчении макроскопических частиц до наноразмерного состояния. Исследова-

ние образцов методом рентгеноструктурного анализа показало, что в процессе механической активации в системе твердое-твердое происходит уменьшение областей когерентного рассеяния и возрастание величины микродеформаций (рис. 3). При этом удельная поверхность незначительно возрастает.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии единого для всех материалов механизма измельчения, включающего две стадии: диспергирование и активация. В начальный период, как в вибрационной, так и в планетарной мельнице происходит преимущественно разрушение кристаллов на микроблоки, далее наблюдается накопление микродеформаций, вызываемое, в основном, процессами образования точечных дефектов. Основными каналами релаксации подведенной энергии при МА является образование точечных дефектов, а также карбонизация и гидратация поверхностных слоев оксидов.

Энергию образования новой поверхности оценивали по формуле:

$$\Delta H_s = (1 - N_{раф}) \frac{6 \cdot E_s \cdot M}{\Delta D_1 \cdot \rho} + N_{раф} \frac{6 \cdot E_s \cdot M}{\Delta D_2 \cdot \rho},$$

где E_s – поверхностная энергия, Дж/м²; M – молярная масса, моль/г; ΔD_1 , ΔD_2 – разность между исходным и текущим средним размером кристаллитов для окристаллизованной и аморфной части оксида, м; ρ – плотность, кг/м³.

Зависимость энтальпии образования катализатора, полученного методом МХ синтеза, от соотношения компонентов имеет экстремальный характер [13].

МХ синтез катализаторов и сорбентов в системе жидкое-твердое является преимущественно конденсационным методом, основанным на образовании наночастиц при фазовых переходах, вызванных локальными изменениями температуры и размерным эффектом при МХ воздействиях. Специфика МХ синтеза катализатора в системе жидкое – твердое состоит в том, что взаимодействие активного компонента и носителя происходит на границе раздела фаз. Высокую дисперсность, стабильность и активность можно обеспечить при качественной гомогенизации катализаторной композиции, которая достигается при одновременном осаждении из раствора активного компонента, а также пептизации и коагуляции твердофазного носителя и промотора.

Получение двойной гидроксо-карбонатной соли, как соединения предшественника оксидного твердого раствора, было предложено проводить путем совместной МХ активации оксидов, гидроксидов и гидроксо-карбонатных соединений. При механической активации индивидуальных гидро-

ксо-карбонатных соединений меди, цинка и магния происходит их разложение, причем основной карбонат меди разлагается практически полностью, а гидроксид и основной карбонат магния и цинка – частично. Вследствие того, что процессы разложения гидроксокарбонатных соединений очень сильно зависят от парциального давления CO_2 и H_2O над их поверхностью, с целью повышения степени их взаимодействия и получения более стабильного продукта исследовали влияние пароуглекислотной среды на процесс МХ синтеза.

Газожидкостной МХ синтез катализаторов и сорбентов относится к диспергационно-конденсационным методам, основанным на измельчении макроскопических частиц до наноразмерного состояния при механических воздействиях и образовании наночастиц при фазовых переходах, вызванных локальными изменениями температуры.

Решение энергетических проблем МХ технологии связано с вопросом оптимизации участия жидкой или газовой фазы на промежуточных стадиях синтеза. Диспергирование в газожидкостной среде позволяет эффективно использовать возможности увеличения поверхности контакта и активность взаимодействующих фаз, что способствует резкому ускорению тепломассообменных и химических процессов. В этой связи, механическую активацию твердых фаз в газожидкостной среде рассматривали как основное звено в цепи химических процессов, обеспечивающее качественные показатели продукции. В условиях МХ активации за счет периодических механических воздействий разной интенсивности температура вещества локально меняется, что приводит к изменению степени насыщения и инициирует процессы осаждения, растворения, конденсации, испарения и т.д. Изменение соотношения $\text{NH}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры приводит к изменению растворимости соединений меди, цинка.

Таким образом, только оптимальный состав газовой фазы и количество жидкости на поверхности твердого тела позволяют реализовать диспергационно-конденсационный метод получения нанодисперсных систем.

Применение методов МХС в газожидкостных смесях в производстве катализаторов открывает новые перспективы и позволяет существенно упростить и сократить число стадий приготовления, расширить диапазон используемого сырья, улучшить ассортимент выпускаемой продукции, исключить образование сточных вод.

На рис. 3 представлена нанотехнологическая схема производства катализаторов и сорбентов методом МХС в активных газожидкостных средах.

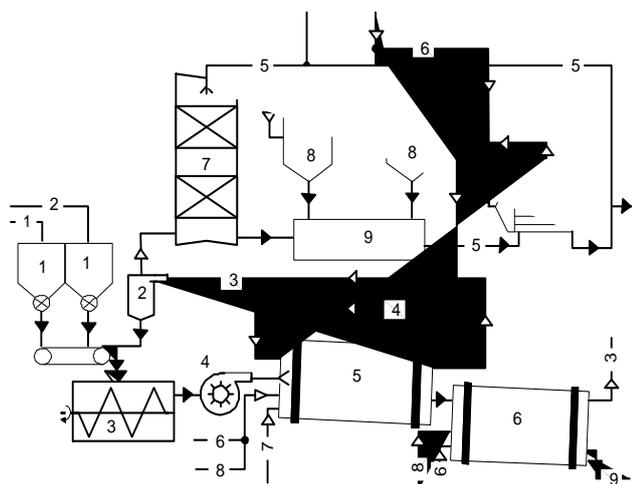


Рис. 3. Универсальная схема производства катализаторов и сорбентов методом МХ синтеза в газожидкостных средах. 1 – бункер-дозатор компонентов катализатора; 2 – циклон; 3 – смеситель; 4 – дисковая мельница; 5 – барабанная мельница; 6 – барабанная сушилка; 7 – абсорбционная колонна; 8 – конденсатор; 9 – сборник конденсата; 10 – испаритель; 11 – парожеткортный насос. Потоки: 1,2 – компоненты катализатора; 3 – отработанные газы после МХ синтеза; 4 – регенерированные газы; 5 – конденсат; 6 – пар; 7 – аммиак; 8 – углекислый газ на абсорбцию; 9 – катализатор

Fig. 3. The universal scheme of manufacturing catalysts and sorbents with the mechano-chemical synthesis in the gas-liquid environments. 1 – dozer of catalyst components; 2 – cyclone; 3 - mixer; 4 - attrition mill; 5 - tumbling mill; 6 - drum drier; 7 - absorption column; 8 – condenser; 9 – collector of condensate; 10 – vaporizer; 11 - steam jet pump. Flows: 1,2 - components of catalyst; 3 - the exhaust gases after the mechanochemical synthesis; 4 – regenerated gases; 5- condensate; 6 – steam; 7 – ammonia; 8 - carbon-dioxide gas for the absorption; 9 – catalyst

С использованием аналогичного оборудования осуществлен синтез ряда катализаторов и сорбентов. На основании полученных результатов можно заключить, что разработанная аппаратно-технологическая схема является универсальной. Выбраны условия проведения технологических операций, обеспечивающих высокую энергетическую эффективность приготовления катализаторов за счет реализации конденсационно-диспергационного режима синтеза. В качестве газовой среды для МХ синтеза использованы водяной пар, аммиак, углекислый газ, кислород, азот и др. Непрореагировавшие газообразные компоненты абсорбируются и возвращаются в реакционный объем. Последующими стадиями являются сушка полученного продукта, его таблетирование, и прокаливание. Для получения гидрокарбонатов на стадии приготовления соединений предшественников необходимо присутствие в газовой фазе углекислого газа, кислорода и водяного пара.

Данная схема использовалась также для получения вышеуказанных угольных сорбентов.

В источниках [13, 15, 23] рассмотрены физико-химические особенности МХ активации угля

и синтез на его основе адсорбента для очистки ЭФК. Использование адсорбентов дало возможность повысить не только глубину очистки от соединений железа, алюминия, кремния, серы, но и увеличить скорость удаления фтористых соединений.

Степень очистки экстракционной фосфорной кислоты зависит от свойств получаемых сорбентов. На избирательную способность адсорбента влияют кислотно-основные характеристики его поверхности. Общее увеличение концентрации кислотных групп приводит к удалению соединений F, Fe, Al, а основных центров – к удалению соединений Si, Ca, Mg.

Анализ экспериментальных данных указывает на то, что объемная структура углеродного материала представляет собой хаотично расположенные кристаллиты, размер которых по данным рентгеноструктурного анализа составляет 30 нм. Кристаллиты связаны друг с другом через алифатические группы, совокупность которых образует аморфный углерод, который подвергается окислению при активации.

При МХА наблюдается разрушение исходных кристаллов угля, разрыв алифатических связей с образованием на их месте дефектов. Это приводит к формированию новых углеродных кристаллов с большим количеством кислородсодержащих связей кислотного или основного характера. Таким образом, применение МХА в паровоздушной среде дает возможность направленного регулируемого формирования структуры с большим содержанием кислых центров на поверхности активного угля.

В табл. 2 представлены различные типы активных центров, которые получаются в процессе МХС в различных средах.

Таблица 2

Типы активных центров на поверхности углеродного носителя

Table 2. Types of active sites on the surface of carbon carrier

Типы центра	Функциональный носитель центра	Роль при очистке ЭФК
Кислотный	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	Сорбция соединений фтора, алюминия, железа
Основной	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	Сорбция соединений кремния, фтора
Фторированный	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{F} \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{F} \end{array}$	Катализатор разложения фтор-комплексов алюминия, железа, кремния

Фосфорные и полифосфорные кислоты при контакте с рассмотренными сорбентами проявляют лишь физическую сорбцию [53] и легко удаляются из пор при промывке горячей водой или паром.

Измельчение углеродных материалов в среде модификаторов приводит к увеличению содержания поверхностных центров, причем газовая среда оказывает более сильное воздействие на протекающие при измельчении процессы модификации поверхности. Экспериментально установлено, что при формировании свойств активного угля в процессе МХ активации в роликокольцевой вибрационной мельнице происходит увеличение концентрации окисленных центров с 0,8 до 4 ммоль/Г_{адс}. Фторирование окисленной поверхности угля инициирует разложение кремнефтористоводородной кислоты с выделением тетрафторида кремния в газовую фазу. Поверхностно-индуцированный гидролиз фторсодержащих комплексов железа и алюминия вызван фторированием окисленной поверхности угля. Учитывая результаты исследований, для интенсификации процесса дефторирования и удаления осадка предложено совмещать стадию концентрирования-дефторирования с адсорбцией на угольных адсорбентах. Предлагаемая организация процесса позволила при снижении энергозатрат повысить степень очистки кислоты и снизить расход адсорбента.

Таким образом, при очистке ЭФК, наряду с процессами непосредственного удаления соединений фтора из жидкой фазы в газовую, происходит их взаимодействие с поверхностью угля, что в итоге повышает степень и скорость дефторирования. Очевидно, что при оптимизации режима работы угольного адсорбента в процессе очистки фосфорной кислоты необходимо было учитывать не только кислотные центры поверхности, но и степень их фторирования.

В соответствии с предложенным механизмом дефторирования ЭФК, когда уголь выполняет не только роль адсорбента, но и катализатора, предложена реконструкция схемы очистки, разработанной на ОАО «Воскресенский НИУиФ». Для этого на основе приведенных теоретических аспектов разработаны эффективные угольные сорбенты для очистки экстракционной фосфорной кислоты и обоснован метод их получения, использующий комплекс химических и физических явлений, а также нанотехнологических особенностей, сопровождающих МХ активацию в мельницах с различной энергонапряженностью. Установлены закономерности МХ активирования угля в паровоздушной среде с использованием мельниц средней энергонапряженности и предложена

принципиальная технологическая схема получения угольного адсорбента методом МХ активации в паровоздушной среде [13, 23, 50].

Следует отметить, что нанотехнологии, реализующие методы МХС рассмотренных катализаторов и сорбентов, не только снижают коэффициенты природоемкости по сырью и энергоресурсам, но также исключают загрязнение как синтезируемых, так и очищаемых продуктов и образование сточных вод и газовых выбросов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.** Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново: ИГХТУ. 2008. 304 с.;
Kochetkov S.P., Smirnov N.N., Ilyin A.P. Concentrating and purification of extraction phosphoric acid. Ivanovo: ISUCT. 2008. 304 p. (in Russian)
2. **Кочетков С.П., Баринов А.Н.** Нанотехнологии и наноматериалы: Материалы международной научно-технической конференции. М.: МГОУ. 2009. С. 251-253;
Kochetkov S.P., Barinov A.N. Nanotechnology and Nanomaterials: Proceedings of the international scientific conference. M.: MSOU. 2009. P. 251-253 (in Russian).
Кочетков С.П., Ильин А.П., Ильин А.А. Ibid. С. 395-397;
Kochetkov S.P., Ilyin A.P., Ilyin A.A. Ibid. P. 395-397 (in Russian).
Перфилова Е.А., Ибрагимов И.М. Ibid. С. 464-467;
Perfilova E.A., Ibragimov I.M. Ibid. P. 464-467 (in Russian).
3. **Кочетков С.П.** Научные основы высокоэффективных процессов комплексной переработки фосфорсодержащего сырья. Дис. ... д.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2004. 256 с.;
Kochetkov S.P. Scientific bases of highly efficient processes of complex processing raw phosphorus-containing materials: Dissertation for doctor degree on Technical Sciences. Ivanovo. ISUCT. 2004. 256 p. (in Russian).
4. **Кочетков С.П.** Использование механохимических методов для комплексной переработки твердых и жидких фосфатов на целевые продукты. // В кн. Труды НИУиФ, юбилейный выпуск. 2004. С. 142-157;
Kochetkov S.P. The use of mechanochemical methods for complex processing of solid and liquid phosphate into the target products. // In the book. Proceedings NIUIF. Anniversary edition. 2004. P.142-157 (in Russian).
5. **Бушуев Н.Н.** Технология глубокой очистки ЭФК – одно из приоритетных направлений малотоннажной химии. // Тр. НИУиФ. 85 лет. М.: 2004. С. 96-105;
Bushuev N.N. Technology of deep clearing of WPA - one of the priorities of small-scale chemistry. // Trudy NIUIF. 85 years. M.: 2004. P. 96-105 (in Russian).
6. **Кочетков С.П., Филин В.Н.** Механохимическое разложение природных фосфатов. В сб. Фосфорная промышленность. Л.: 1977. № 27. С. 127-128;
Kochetkov S.P., Filin V.N. Mechanochemical decomposition of natural phosphates. In the collection "Phosphoric industry". L.: 1977. N 27. P. 127-128 (in Russian).
7. **Кочетков С.П., Бабарыка Е.В., Лембриков В.М.** А.С. № 586155. // Бюлл. изобр. 1977. № 48;
Kochetkov S.P., Babaryka E.V., Lembrikov V.M. AC N 586155. // Bull. Izobr. 1977. N 48 (in Russian).
8. **Кочетков С.П., Малахова Н.Н., Хрящев С.В.** А.С. № 697486. // Бюлл. изобр. 1979. № 42;
Kochetkov S.P., Malakhova N.N., Khryashchev S.V. AC N 697486 // Bull.izobr. 1979. N 42 (in Russian).

9. Кочетков С.П., Хряшев С.В., Филин В.Н. // ЖПХ. 1978. Т. 51. С. 2664-2667;
Kochetkov S.P., Khryachshv S.V., Filin V.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1978. V. 51. P. 2664-2667 (in Russian).
10. Кочетков С.П., Зорихина З.А., Клевцов М.Г., Бабарыка Е.В. // ЖПХ. 1979. Т. 52. № 12. С. 252-257;
Kochetkov S.P., Zorikhina Z.A., Klevtsov M.G., Babaryka E.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1979. V. 52. N 12. P. 252-257 (in Russian).
11. Кочетков С.П., Лембриков В.М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1979. Вып. 3. № 7. С. 29-34;
Kochetkov S.P., Lembrikov V.M. // Izv. SO AN USSR. Ser. Khim. 1979. V. 3. N 7. P. 29-34 (in Russian).
12. Кочетков С.П., Пермитина Г.В. Получение комплексных суспендированных удобрений механохимическим способом. // Сб. Фосфорная промышленность. Л.: НИИ-ТЭХИМ. 1980. Вып. 3. С. 30-31;
Kochetkov S.P., Permitina G.V. Obtaining the complex suspended fertilizer with mechanochemical method. // Collection Phosphoric Industry. L.: NIITEKHIM. 1980. N 3. P. 30-31 (in Russian).
13. Смирнов Н.Н. Научные основы механохимического синтеза катализаторов и сорбентов в газожидкостных средах. Дис.... д.т.н. Иваново. ИГХТУ. 2009. 468 с.;
Smirnov N.N. Scientific bases of mechanochemical synthesis of catalysts and sorbents in gas-liquid media. Dissertation for doctor degree on Technical Sciences. Ivanovo. ISUCT. 2009. 468 p. (in Russian).
14. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. // Хим. технология. 2008. № 4. С. 145-153;
Kochetkov S.P., Smirnov N.N., Ilyin A.P. // Khim. Tekhnologiya. 2008. N 4. P. 145-153 (in Russian).
15. Кочетков С.П., Хромов С.В., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 6. С. 6-12;
Kochetkov S.P., Khromov S.V., Ilyin A.P., Smirnov N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 5. P. 6-12 (in Russian).
16. Кочетков С.П., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 5. С. 42-45;
Kochetkov S.P., Ilyin A.P., Smirnov N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 5. P. 42-45 (in Russian).
17. Семенов А.Д., Смирнов Н.Н., Кочетков С.П., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 69-72;
Semenov A.D., Smirnov N.N., Kochetkov S.P., Ilyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 69-72 (in Russian).
18. Кочетков С.П., Лембриков В.М., Ильин А.П., Тихонов С.В. // Мир серы. N, P, K. 2007. Ч.1, № 2. С. 1-12; Ч.2. № 3. С. 1-16;
Kochetkov S.P., Lembrikov V.M., Ilyin A.P., Tikhonov S.V. // Mir sery. N, P, K. 2007. Part 1. N 2. P. 1-12; Part 2, N 3. P. 1-16 (in Russian).
19. Кочетков С.П., Лембриков В.М., Малахова Н.Н. // Мир серы. N, P, K. 2006. № 1. С. 11-17;
Kochetkov S.P., Lembrikov V.M., Malakhova N.N. // Mir sery. N, P, K. 2006. N 1. P. 11-17 (in Russian).
20. Кочетков С.П., Тихонов С.В., Перевалов Т.Ю., Шохова Т.Н. // Хим. технология. 2008. № 5. С. 357-360;
Kochetkov S.P., Tikhonov S.V., Perevalov T.Yu., Shokhova T.N. // Khim. Tekhnologiy. 2008. N 5. P. 357-360 (in Russian).
21. Сироткин О.Д., Женжурист И.А., Сайфуллин Р.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. Вып. 11. С. 1361-1363;
Sirotkin O.D., Zhenzhurist I.A., Saiyfullin R.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1982. V. 25. N 11. P. 1361-1363 (in Russian).
22. Семенов А.Д., Смирнов Н.Н., Гордина Н.Е., Кочетков С.П. // Мир серы. N, P, K. 2006. № 4. С. 8-12;
Semenov A.D., Smirnov N.N., Gordina N.E., Kochetkov S.P. // Mir sery. N, P, K. 2006. N 4. P. 8-12 (in Russian).
23. Семенов А.Д., Смирнов Н.Н., Пухов И.Г., Кочетков С.П., Ильин А.П. Влияние способа модифицирования угля на степень очистки ЭФК. Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие И.П. Кириллова: монография. Под ред. А.П. Ильина. Иваново. ИГХТУ. 2008. С. 144-155;
Semenov A.D., Smirnov N.N., Pukhov I.G., Kochetkov S.P., Ilyin A.P. Influence of coal modification method on the degree of purification of WPA. Scientific bases of catalyst preparation. Creative heritage of Kirillov I.P. Ed. A.P. Ilyin. Ivanovo. ISUCT. 2008. P. 144-155 (in Russian).
24. Гриневич А.В., Кочетков С.П., Парфенов Е.П. Патент № 2128623, Бюл. Изобр. 1999. № 8;
Grinevich A.V., Kochetkov S.P., Parfenov E.P. Pat. N 2128623, Bull. Izobr. 1999. N 8 (in Russian).
25. Смирнов Н.Н., Кочетков С.П., Хромов С.В., Ильин А.П. Пат. 2200702 // Бюл. Изобр. 2003. № 8;
Smirnov N.N., Kochetkov S.P., Khromov S.V., Ilyin A.P. Pat. 2200702 // Bull. Izobr. 2003. N 8 (in Russian).
26. Смирнов Н.Н., Семенов А.Д., Ильин А.П., Кочетков С.П., Пухов И.Г. Пат. № 2388687 // Бюл. Изобр. 2010. № 13;
Smirnov N.N., Semenov A.D., Ilyin A.P., Kochetkov S.P., Pukhov I.G. Pat. N 2388687 // Bull. Izobr. 2003. N 13 (in Russian).
27. Широков Ю.Г., Кочетков С.П. // Международный симпозиум по научным основам гетерогенных катализаторов. Брюссель. 1975. «Preparation of catalysts». Амстердам: 1976. С. 449-457;
Shirokov Yu.G., Kochetkov S.P. The Dispergation and mixing of oxide base catalytic in the presence of surfactants // International Symposium on "Scientific bases of heterogeneous catalysts", Brussels: 1975, «Preparation of catalysts». Amsterdam: 1976. P. 449-457.
28. Кочетков С.П., Широков Ю.Г. // ЖПХ. 1977. Т. 49. № 11. С. 2432-2436;
Kochetkov S.P., Shirokov Yu.G. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1977. V. 49. N 11. P. 2432-2436 (in Russian).
29. Кочетков С.П., Широков Ю.Г. // ЖПХ. 1978. Т. 51. № 2. С. 355-358;
Kochetkov S.P., Shirokov Yu.G. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1978. V. 51. N 2. P. 355-358 (in Russian).
30. Ильин А.П., Широков Ю.Г., Кириллов И.П. Использование методов физико-химической механики в технологии катализаторов конверсии оксида углерода с водяным паром. В кн.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново: ИХТИ. 1978. С. 440-444;
Ilyin A.P., Shirokov Yu.G., Kirillov I.P. Using the methods of physical-chemical mechanics in the technology of catalysts conversion of carbon oxide with the water vapor. In the book.: Questions of Kinetics and Catalysis. Ivanovo: 1978. P. 440-444 (in Russian).
31. Широков Ю.Г., Ильин А.П., Кириллов И.П. // ЖПХ. 1979. Т. 52. № 6. С. 1228-1233;
Shirokov Yu.G., Ilyin A.P., Kirillov I.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1979. V. 52. N 6. P. 1228-1233 (in Russian).
32. Ильин А.П. Разработка научных основ и технологии формованных катализаторов и сорбентов. Дис.... д.т.н. Иваново. ИГХТУ. 1995. 356 с.;
Ilyin A.P. Development of scientific bases and technology of molded catalysts and sorbents: Dissertation for doctor degree

- on Technical Sciences. Ivanovo. ISUCT. 1995. 356 p. (in Russian).
33. **Наугольный Е.Р., Смирнов Н.Н., Широков Ю.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 5. С. 119-121;
Naugolnyiy E.P., Smirnov N.N., Shirokov Yu.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N 5. P. 119-124 (in Russian).
 34. **Ильин А.П., Прокофьев В.Ю.** Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов. 2004. Иваново. ИГХТУ. 315 с.;
Pyin A.P., Prokofiev V.Yu. Physical-chemical mechanics in the technology of catalysts and sorbents. 2004. Ivanovo. ISUCT. 315 p. (in Russian)
 35. **Широков Ю.Г.** Механохимия в технологии катализаторов. Иваново. ИГХТУ. 2005. 350 с.;
Shirokov Yu.G. Mechanochemistry in technology of catalysts. Ivanovo. ISUCT. 2005. 350 p. (in Russian).
 36. **Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А.** // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 1-6;
Pyin A.P., Smirnov N.N., Pyin A.A. // Kinetika i Kataliz. 2006. V. 47. N 6. P. 1-6 (in Russian).
 37. **Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А.** // Рос. Хим. Журн. 2006. Т. 50. № 3. С. 84-93;
Pyin A.P., Smirnov N.N., Pyin A.A. // Ross. Khim Zhurn. 2006. V. 50. N 3. P. 84-93 (in Russian).
 38. **Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Комаров Ю.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Вып. 4. С. 48-52;
Smirnov N.N., Pyin A.P., Komarov Yu.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. N 4. P. 48-52 (in Russian).
 39. **Смирнов Н.Н., Широков Ю.Г., Ильин А.П., Кочетков С.П.** Механохимический синтез медь содержащих катализаторов // Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие И.П. Кириллова: монография. Под. ред. А.П. Ильина. Иваново. ИГХТУ. 2008. С. 44-64;
Smirnov N.N., Shirokov Yu.G., Pyin A.P., Kochetkov S.P. Mechanochemical synthesis of copper-containing catalysts. Scientific bases of catalyst preparation. Creative heritage of Kirillov I.P. Ed. A.P. Ilyin. Ivanovo. ISUCT. 2008. P. 44-46 (in Russian).
 40. **Комаров Ю.М., Смирнов Н.Н., Ильин А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 7. С. 49-52;
Komarov Yu.M., Smirnov N.N., Pyin A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 7. P. 49-52 (in Russian).
 41. **Ильин А.П., Широков Ю.Г., Кочетков С.П. и др.** Пат. № 2105718 // Бюл. изобр. 1998. № 6;
Pyin A.P., Shirokov Yu.G., Kochetkov S.P. et. al. N 2105718 // Bull. Izobr. 1998. N 6. Pat. (in Russian).
 42. **Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Сазанова Т.В.** // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 9. С. 1076-1081;
Prokof'ev V.Yu., Pyin A.P., Sazanova T.V. // Neorganicheskie Materialy. 2000. V. 36. N 9. P. 1076-1081 (in Russian).
 43. **Прокофьев В.Ю., Сазанова Т.В., Ильин А.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 3. С. 115-119;
Prokof'ev V.Yu., Sazanova T.V., Pyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 3. P. 115-119 (in Russian).
 44. **Ильин А.А., Смирнов Н.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2006. Т. 49. Вып. 5. С. 42-45;
Pyin A.A., Smirnov N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 5. P. 42-45 (in Russian).
 45. **Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Широков Ю.Г., Булычова Е.А.** Фазовые превращения оксида магния при МХ обработки в водных средах. Сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново. ИГХТУ. 1986. С. 108-110;
Smirnov N.N., Pyin A.P., Shirokov Yu.G., Bulychova E.A. Phase transformation of magnesium oxide at MC processing in water environments. In the book: Questions of Kinetics and Catalysis. Ivanovo. ISUCT. 1986. P. 108-110 (in Russian).
 46. **Ильин А.П., Прокофьев В.Ю., Кочетко С.П., Сазанова Т.В.** // ЖПХ. 1997. Т. 70. Вып. 1. С. 100-104;
Pyin A.P., Prokof'ev V.Yu., Kochetkov S.P., Sazanova T.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1997. V. 70. N 1. P. 100-104 (in Russian).
 47. **Ильин А.П., Прокофьев В.Ю., Кочетков С.П., Сазанова Т.В.** // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 9. С. 1489-1492;
Pyin A.P., Prokof'ev V.Yu., Kochetkov S.P., Sazanova T.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1999. V. 72. N 9. P. 1489-1492 (in Russian).
 48. **Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Кочетков С.П.** // Хим. Технология. 2002. № 11. С. 407;
Pyin A.P., Prokof'ev V.Yu., Kochetkov S.P. // Khim. Tekhnologiya. 2002. N 11. P. 407 (in Russian).
 49. **Гордина Н.Е., Смирнов Н.Н.** // Хим. Технология. 2009. № 3. С. 136-139;
Gordina N.E., Smirnov N.N. // Khim. Tekhnologiya. 2009. N 3. P. 136-139 (in Russian).
 50. **Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Кочетков С.П.** // Катализ в промышленности. 2009. № 5. С. 22-27;
Smirnov N.N., Pyin A.P., Kochetkov S.P. // Kataliz v Promyshlennosti. 2009. N 5. P. 22-27 (in Russian).
 51. **Прокофьев В.Ю., Захаров О.Н., Разговоров П.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 65-69;
Prokof'ev V.Yu. Zakharov O.N., Razgovorov P.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 65-69 (in Russian).
 52. **Захаров О.Н.** Экструдированные сорбенты на основе природных алюмосиликатов для очистки растительных масел. Дис... к.т.н. Иваново. ИГХТУ. 2009. 202 с.;
Zakharov O.N. Extruded sorbents based on natural aluminosilicates for refining vegetable oils. Dissertation for candidate degree on Technical Sciences. Ivanovo. ISUCT. 2009. 202 p. (in Russian).
 53. **Дубинин М.М.** Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М.: Изд-во МГУ. 1957. С. 9-33;
Dubinin M.M. Surface chemical compounds and their role in adsorption phenomena. М.: MGU. 1957. P. 9-33 (in Russian).

Кафедра технологии неорганических веществ

С.С. Злотский, Н.Н. Михайлова

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ АЛКЕНИЛ-ГЕМ.-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВ

(Уфимский государственный нефтяной технический университет)
e-mail: ximik2008@mail.ru

Рассмотрены условия синтеза гем.-дихлорциклопропанов, а также реакции на их основе, протекающие с расщеплением карбоцикла и замещением галогена. Изучены реакции винил-гем.-дихлорциклопропанов по двойной связи, не затрагивающие циклопропановое кольцо. Показана перспективность использования соединений этого класса в органическом синтезе.

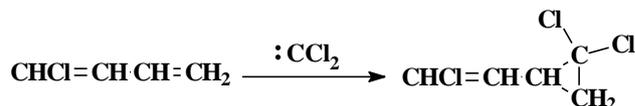
Ключевые слова: гем.-дихлорциклопропаны, дихлоркарбенирование, карбены, гидрирование, аддукты

Дихлоркарбенирование непредельных соединений по методу Макоша открывает широкие перспективы регио- и стереоселективного синтеза замещенных гем.-дихлорциклопропанов, которые представляют значительный интерес как полупродукты органического синтеза [1-3]. В этом аспекте весьма важным и полезным представляется монокарбенирование промышленно доступных сопряженных диенов (дивинил, изопрен, 2,3-бутадиен и др.) до соответствующих винил(алкенил)-гем-дихлорциклопропанов [1,3,4]. В настоящем обзоре рассмотрены основные условия синтеза соединений этого типа и ряд их превращений.

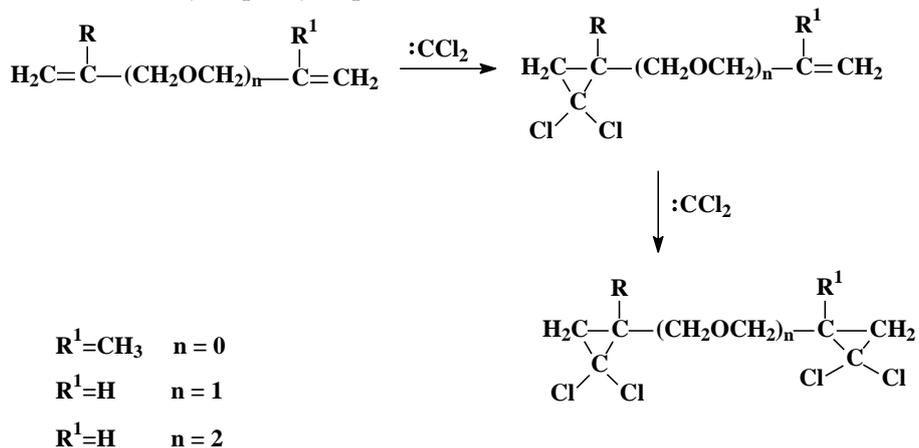
ПОЛУЧЕНИЕ ВИНИЛ(АЛКЕНИЛ)-ГЕМ.-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВ

Известно, что скорость присоединения карбенов $:CX_2$ по двойной углерод-углеродной

связи во многом определяется типом, строением и количеством заместителей в молекуле непредельного соединения [5]. Так, дихлоркарбенирование 1-хлорбутадиена протекает с селективным образованием хлорвинил-гем.-дихлорциклопропана [6].

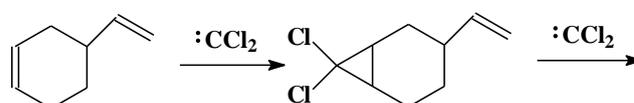


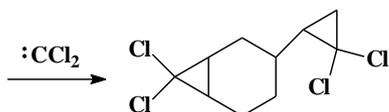
Донорные заместители активируют двойную связь, вследствие чего изопрен в мягких условиях (комнатная температура, соотношение МФК : олефин = 10^{-3} г : 1 моль) с высокой селективностью реагирует с $:CCl_2$ с образованием в качестве первого продукта 2-метил-2-винил-гем.-дихлорциклопропана [7] (схема 1).

Схема 1
Scheme 1

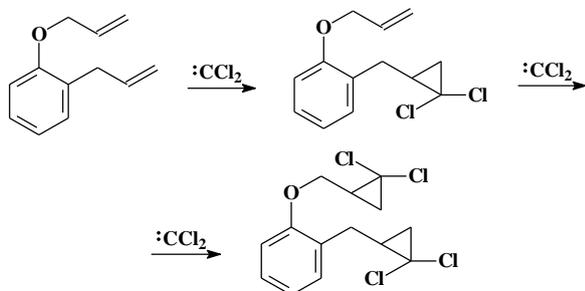
На более глубоких степенях превращений образуется дициклопропан. Аналогично на первом этапе карбенирования 4-винилциклогексена доминирует продукт присоединения по эндоциклической (формально дизамещенной) двойной

связи. В дальнейшем также образуется бициклическое соединение [7].

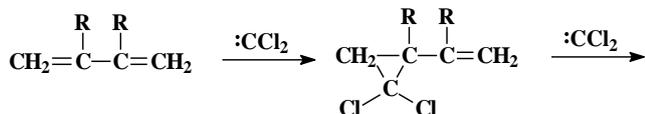




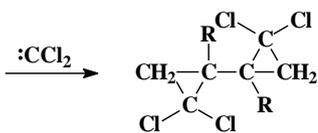
Влияние полярности заместителя хорошо видно на примере дихлоркарбенированного аллилового эфира *орто*-аллилфенола. Присоединение по аллильной группе протекает на порядок активнее, чем по аллилоксильной [8].



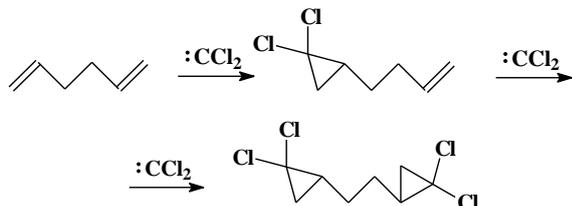
Симметричные ди- и полинепредельные соединения в условиях реакции Макоша взаимодействуют с дихлоркарбенами последовательно по сопряженным или несопряженным двойным связям с образованием соответствующих моно-, ди- и полициклопропанов [9]. Эти результаты были получены при дихлорциклопропанировании бутадиенов [9]:



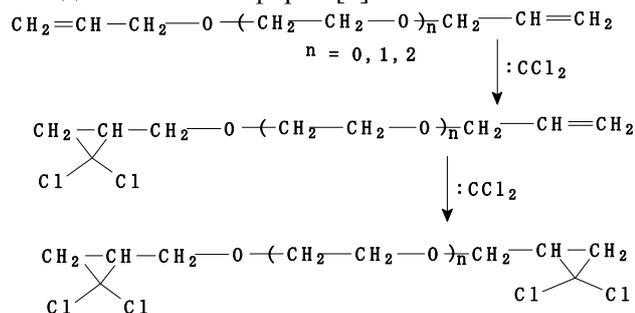
R = H, CH₃



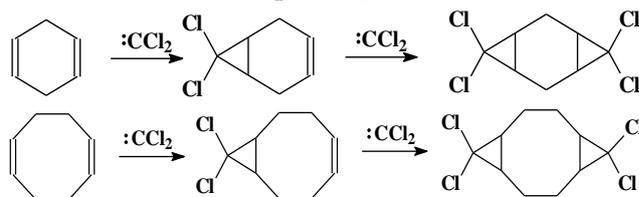
гексадиена-1,5 [9],



сим-диаллиловых эфиров [7]



и циклических диолефинов [9].



В работе [7] приведены относительные константы скорости присоединения дихлоркарбенов по двойным связям различного строения (таблица).

Таблица

Относительные константы скорости дихлоркарбенирования симметричных и несимметричных диолефинов (первый порядок реакции по олефину в избытке CHCl₃)

Table. Relative rate constants of dichlorocarbene addition to symmetric and asymmetrical diolefins (the first order of reaction on olefin at CHCl₃ excess)

Формула	T, °C	k, ч ⁻¹
	25	1.20
	25	0.50
	25	0.10
	25	0.05
	40	0.40
	40	0.20
	40	0.95
	40	0.10

Отметим, что скорость присоединения карбена :CCl₂ по этиленовому фрагменту значительно выше, чем по ацетиленовому [10].

Интересно отметить, что дихлоркарбенирование изопрена под действием микроволнового излучения протекает практически за 5-15 минут и в присутствии стандартных количеств межфазного катализатора приводит к селективному образованию продукта исчерпывающего карбенирования (условия: катализатор триэтилбензиламмонийхло-

рид 0,1 г на 0,1 моль исходного олефина, 50% р-р NaOH, 4-х кратный избыток CHCl_3). Снижение концентрации катализатора в 10-15 раз позволяет остановить реакцию на первой стадии [11].

РЕАКЦИИ ВИНИЛ(АЛКЕНИЛ) -ГЕМ.-ДИХЛОР-ЦИКЛОПРОПАНОВ

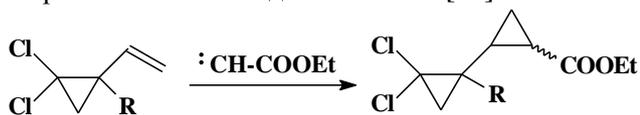
Значительный интерес представляют преобразования винил-гем.-дихлорциклопропанов по двойной связи, не затрагивающие циклопропановое кольцо. В работе [11] было показано, что винильная группа гладко присоединяет бром и дибромкарбен, образуя 1,2-дибромпроизводное и замещенный гем.-дибромциклопропан соответственно. Значительно труднее протекает гетеролигическое присоединение галоидводородов HCl и HBr и выход соответствующих аддуктов не превышает 50% [11].



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Еще труднее протекает гидратация двойной связи, и выход вторичного спирта в оптимальных условиях (катализатор - катионит КУ-2 10% масс. на 1 моль олефина, 5-кратный избыток H_2O , 80°C , 24 часа) не превышает 30% [11].

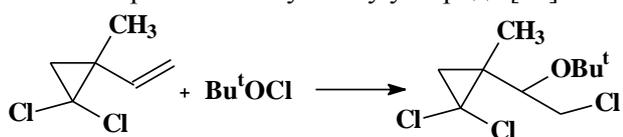
Каталитическое карбенирование диазоуксусным эфиром позволяет получать соответствующие циклопропановые структуры с удовлетворительными выходами 30–40% [11].



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$

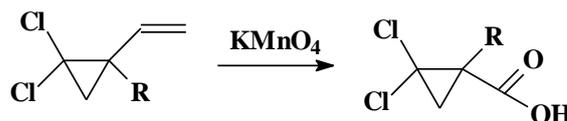
Некаталитическая реакция [2, 3] присоединения не протекает, что объясняется недостаточной активностью двойной связи в винил-гем.-дихлорциклопропанах.

Гетеролигическое присоединение трет.-бутилгипохлорита протекает по правилу Марковникова – электрофильный атом хлора присоединяется к терминальному атому углерода [11].



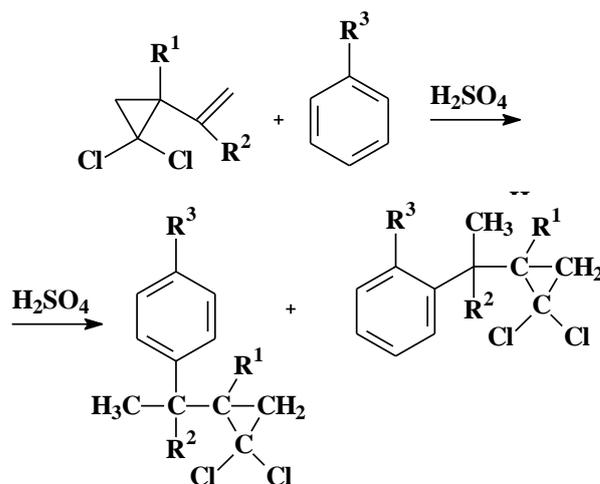
Наибольшего внимания заслуживает селективное окисление двойной связи перманганата

калия до циклопропановых кислот (выход 80-90%).



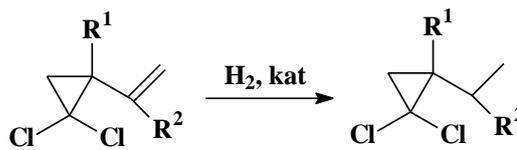
На их основе были получены различные производные (эфиры, диэфиры, амиды), что открывает широкие перспективы получения полифункциональных гем.-дихлорциклопропанов [11]. Низкотемпературное окисление удается остановить на стадии соответствующих гем.-дихлорциклопропановых альдегидов, которые в дальнейшем могут стать основой для создания гетероциклов, содержащих гем.-дихлорциклопропановый фрагмент.

В плане синтеза новых высококипящих растворителей и добавок к полимерам представляют потенциальный интерес продукты алкилирования ароматических соединений винил-гем.-дихлорциклопропанами. Было установлено [12], что кислотное алкилирование бензола, толуола, фенола винил-гем.-дихлорциклопропанами приводит к соответствующим ароматическим моноаддуктам.



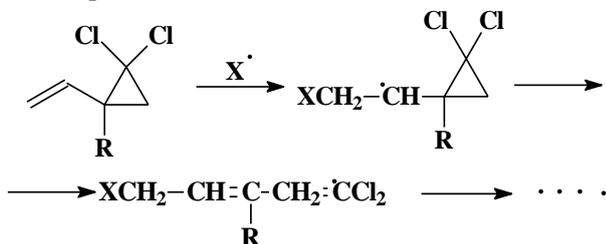
В случае толуола и фенола доминирующими являются соответствующие *para*-изомеры.

В мягких условиях ($30-60^\circ\text{C}$) промышленные Ni-Pd катализаторы обеспечивают количественное гидрирование двойной связи без разрушения карбоцикла и замещения хлора.



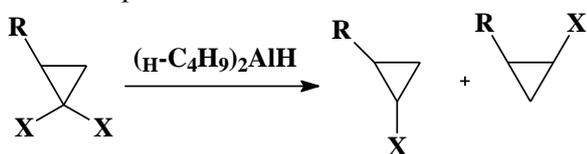
Образующиеся этилпроизводные, обладают свойствами селективных растворителей и могут найти применение в лакокрасочной промышленности.

Неожиданные результаты были получены при изучении радикальной полимеризации и сополимеризации винил-*гем*-дихлорциклопропанов [12]. Оказалось, что в макромолекулах отсутствуют *гем*-дихлорциклопропановые структуры и это связано с быстрой перегруппировкой промежуточных радикалов.



Образующийся полимер во многом аналогичен таковому, возникающему при стереорегулярной полимеризации диенов.

Простота конструирования *гем*-дихлорциклопропанового фрагмента, с одной стороны, и значительные сложности, связанные с получением моно-хлорциклопропанов, стимулируют интерес к селективному восстановлению галогена [13]. Описаны различные варианты [5, 14-18], включающие действие алкиллитиевых фрагментов, реактивов Гриньяра, карбонилы металлов и др. Наиболее успешным оказался разработанный и осуществленный У.М. Джемилевым подход к восстановлению *гем*-дихлорциклопропанов диалкилалюминий гидридами в присутствии комплексов титана и циркония.



X = Cl, Br

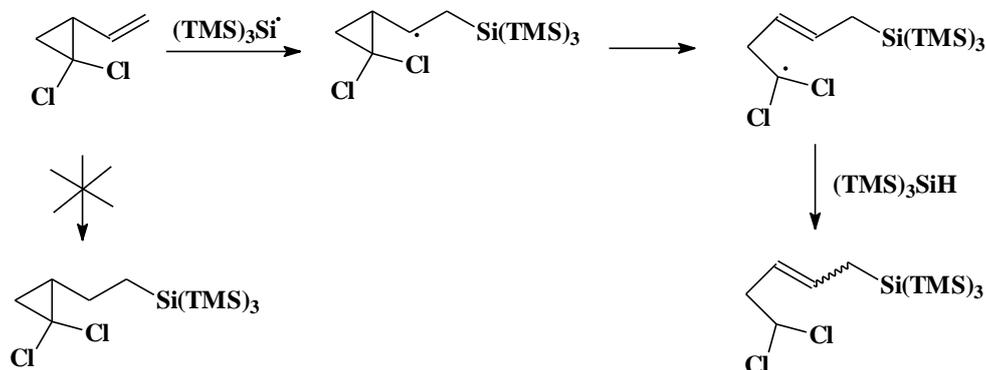
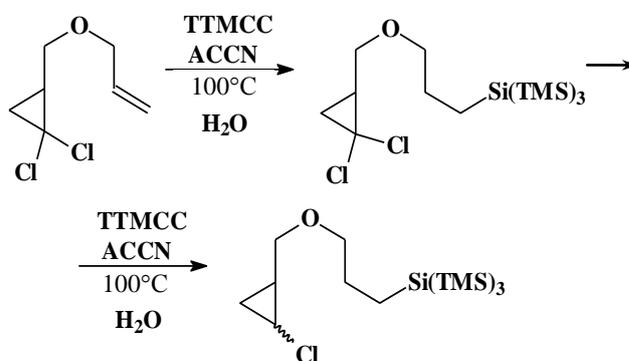


Схема 2
Scheme 2

Промежуточный радикал быстро перегруппировывается и в конечном продукте отсутствует циклопропановый фрагмент и присутствует концевая дихлорциклопропановая группа.

При этом продукты разрушения цикла не образуются и выход целевых монохлорпроизводных может достигать 80%. Поскольку реагенты, используемые в данной реакции, являются промышленно доступными этот подход представляет значительный интерес и открывает новое направление в использовании *гем*-дихлорциклопропанов в органическом синтезе.

Отметим, что в лабораторных условиях восстановление хлора успешно осуществляется трис(триметилсилил)силаном [19]. Поскольку этот реагент, наряду с восстановлением, способен присоединять хлор по кратным связям, была выполнена работа по изучению его воздействия на непредельные *гем*-дихлорциклопропаны [19]. Если в молекуле двойная связь удалена от *гем*-дихлорциклопропанового фрагмента, то в данном случае имеет место последовательное присоединение и восстановление.



Винил-*гем*-дихлорциклопропан под действием трис(триметилсилил)силана ведет себя также как и в условиях радикальной полимеризации (схема 2).

В целом химия непредельных *гем*-дихлорциклопропанов бурно развивается и возможности перспективного использования данных соединений этим обзором далеко не исчерпываются.

Можно с уверенностью утверждать, что в ближайшие годы будут разработаны и реализованы различные многостадийные синтезы, включающие образование и превращения алкенил-гем.-дихлорциклопропанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костиков Р.Р., Молчанов А.П., Беспалов А.Я. // ЖОХ. 1974. Т. 10. С. 10-14;
Kostikov R.R., Molchanov A.P., Bepalov A.Ya. // Zhurn. Org. Khimii 1974. V.10. P.10-14 (in Russian).
2. Арбузова Т.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Башкир. хим. журн. 2005. Т. 12 № 2. С. 19-21;
Arbuzova T.V., Zlotskiy S.S., Rakhmankulov D.L. // Bashkir Khim. Zhurn. 2005. V.12. N 2. P. 19-21 (in Russian).
3. Зефирова Н.С., Лукин К.А. Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М.: Наука 1985. 152 с.;
Zefirov N.S., Lukin K.A. Cycloaddition of cyclocarbene to olefins. M: Nauka. 1985. 152 p. (in Russian).
4. Арбузова Т.В., Хамидуллина А.Р., Злотский С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 15-18;
Arbuzova T.V., Khamidullina A.R., Zlotskiy S.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 6. P. 15-18 (in Russian).
5. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир. 1987. 289 с.;
Demlov E., Demlov Z. Interphase catalysis. M.: Mir.1987. 289 p. (in Russian).
6. Хачатрян Л.А., Мирзоян Г.В., Казарян Р.А., Малхасян А.Ц., Мартиросян Н.Г. // Армянский химический журнал. 1988. Т. 41. № 5. С. 305-307;
Khachatryan L.A., Mirzoyan G.V., Kazaryan R.A., Malkhasyan A.T., Martirosyan N.G. / Armenian Chemical Journ. 1988. V. 41. N 5. P. 305-307.
7. Клеттер Е.А., Ганиуллини Э.Р., Мусавириов О.Р., Ширiazданова А.Р., Злотский С.С. // Баш. хим. журн. 2009. Т. 16. № 1. С. 16-19;
Kletter E.A., Ganiullina E.R., Musavirov O.R, Shiriazdanova A.R., Zlotskiy S.S. // Bashkir Khim. Zhurn. 2009. T. 16. №1. С. 16-19 (in Russian).
8. Ганиуллини Э.Р., Злотский С.С., Вороненко Б.И. // Баш. хим. журн. 2008. Т. 15. № 2. С. 124-128;
Ganiullina E.R., Zlotskiy S.S., Voronenko B.I. // Bashkir Khim. Zhurn. 2008. V. 15. N 2. P.124-128 (in Russian).
9. Skattebol L. // J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 2951-2956.
10. Молчанов А.П., Костиков Р.Р. // ЖОХ. 1983 Т. 19. С.233-234;
Molchanov A.P., Kostikov // Zhurn. Org. Khimii. 1983. V. 19. P. 233-234 (in Russian).
11. Арбузова Т.В. Синтез замещенных гем.-дихлорциклопропанов и реакции на их основе. Дис.... к.х.н. Уфа. УГНТУ. 2006. 128 с.;
Arbuzova T.V. Synthesis of substituted gem-dichlorocyclopropanes and reactions on its base. Dissertation for candidate degree on Chemical Science. Ufa. Ufa State Petroleum Technological University. 2006. 111 p. (in Russian).
12. Брусенцова Е.А., Злотский С.С., Кутепов Б.И., Хазипова А.Н. // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 6. С. 972-975;
Brusentsova E.A., Zlotskiy S.S., Kutevov B.I., Hazipova A.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2009. V. 82. N 6. P. 972-975 (in Russian).
13. Панорама современной химии России. Успехи органического катализа и химии гетероциклов: Сб. обзорных статей. М.: Химия. 2006. 376 с.;
Panorama of modern chemistry of Russia. Successes of an organic catalysis and chemistry of heterocycles: The collection of reviews. M: Khimiya. 2006. 376 p. (in Russian).
14. Erickson R.E., Annino R., Scanlon M.K., Zon G. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 1767.
15. Джемилев У.М., Гайсин Р.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 10. С. 2332;
Dzhemilev U.M., Gaiysin R. L. // Izv. AN SSSR. Ser. Khim.1988. N 10. P. 2332 (in Russian).
16. Алпатова Н.М., Гавриленко В.В., Кесслер Ю.М. и др. Комплексы металлоорганических гидридных и галогидных соединений алюминия. М.: Наука. 1970. 106 с.;
Alpatova N.M., Gavrilenko V.V, Kessler Yu.M. Complexes of metalloorganic, hydride and haloid compounds of aluminum. M.: Nauka. 1970. 106 p. (in Russian).
17. Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. М.: Наука 1988. 242 с.;
Shulpin G.B. Organic reactions catalyzed by complexes of metals. M: Nauka. 1988. 242 p. (in Russian).
18. Несмеянов А.Н., Кочетков К.А. Методы элементорганической химии. М.: Наука 1974. 181 с.;
Nesmeyanov A.N., Kochetkov K.A. Methods of elementorganic chemistry. M: Nauka. 1974. 181 p. (in Russian).
19. Копсов С.В. Некоторые реакции присоединения и восстановления с участием трис(триметилсилил)силана // Дис....к.х.н. Уфа. УГНТУ. 2008. 132 с.;
Kopsov S.V. Some of reaction of addition and reduction with participation of tris (trimethylsilil) silane. Dissertation for candidate degree on Chemical Science. Ufa. Ufa State Petroleum Technological University. 2008. 132 p. (in Russian).

Кафедра общей и аналитической химии

УДК 543.544:543.645.9

А.М. Григорьев*, А.А. Мельник*, Л.В. Рудакова**

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДРОТАВЕРИНА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И МЕТАБОЛИТОВ В БИООБРАЗЦАХ

(*Областное государственное учреждение здравоохранения особого типа «Бюро судебно-медицинской экспертизы», судебно-химическое отделение, Белгород,

**Воронежская медицинская академия им. Н.Н. Бурденко)
e-mail chrzond4250@yandex.ru

Предложены ГХ-МС и ВЭЖХ – методы определения дротаверина в моче и тканевых экстрактах, включая подготовку проб жидкостной или твердофазной экстракцией. Идентифицирован ряд продуктов его окисления и метаболитов в биообразцах. Приведены УФ спектры, ВЭЖХ и ГХ-МС характеристики этих соединений. Рассмотрены способы пробоподготовки, основанные на жидкостно-жидкостном и твердофазном вариантах экстракции. Пороги обнаружения дротаверина методами ГХ-МС и ВЭЖХ составляют 9 и 2 нг/мл соответственно.

Ключевые слова: дротаверин, определение, окисление, метаболиты, ГХ-МС, ВЭЖХ, твердофазная экстракция

ВВЕДЕНИЕ

Дротаверин (но-шпа, 1-(3,4-диэтоксibenзилиден)-6,7-диэтокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин гидрохлорид) – синтетический аналог папаверина, широко распространенное в фармакологической практике соединение, обладающее миотропным спазмолитическим действием [1].

География публикаций, посвященных определению дротаверина (и, следовательно, области его лицензирования) ограничена; он не популярен в США и ряде стран Западной Европы. Этим объясняется отсутствие характеристик дротаверина и его производных в известном справочнике «Clarke's Analysis of Drugs and Poisons», а также в основных хромато-масс-спектральных библиотеках.

Можно сказать, что основными и наиболее надежными способами определения являются различные варианты спектрофотометрических и хроматографических методик [2-7]. Тонкослойная хроматография со спектроденситометрическим детектированием, методы расчета УФ-спектроскопических производных и отношений [2, 3] более пригодны для определения дротаверина в достаточно свежих фармацевтических препаратах. Легкая окисляемость дротаверина, приводящая к образованию ряда соединений, подобных как по спектрофотометрическим характеристикам, так и

по хроматографическому поведению в условиях ТСХ ограничивает область применимости этих методов.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – естественный и достаточно надежный способ определения дротаверина. Предложен нормально-фазовый [4], обращено-фазовый [5, 6], ион-парный [7] варианты. Представленный подбор хроматографических условий может вызывать некоторые сомнения вследствие зависимости состояния хромофоров дротаверина и ряда его производных от кислотности среды.

Применение газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) представляет ряд неоспоримых преимуществ, позволяя сводить частные методики определения к более общим, что приобретает особую ценность при обзорном анализе образцов с неизвестным содержанием лекарственных и наркотических соединений. Основная цель данной работы – разработка ГХ-МС метода определения дротаверина, и идентификации его производных (продуктов окисления и гидролиза) и метаболитов в биообразцах, включая подготовку проб методами жидкостной и твердофазной экстракции.

Также мы предлагаем откорректированную ВЭЖХ-методику определения указанных соединений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ГХ-МС. Использовали газовый хроматограф 6890 с квадрупольным масс-спектрометром 5375VL (электронная ионизация, 70 эВ), Agilent Technologies. В режиме сканирования (SCAN) диапазон регистрируемых ионов составлял 50-550 m/z , также применяли режим регистрации групп ионов (SIM). Температуры инжектора и устройства сопряжения хроматографа с детектором составляли 270 и 290°C соответственно, пробу (0.2 мкл) вводили без сброса. Разделение проводили с применением двух кварцевых капиллярных колонок разной полярности в следующих условиях:

- EVDX-5ms (25м × 0.20 мм × 0.33 мкм), 50°C (0.5 мин) 99°C/мин (100°C, 1 мин), 35°C/мин (300°C, 15 мин).

- DB-17ms (15м × 0.25 мм × 0.25 мкм) 50°C (0.5 мин), 99°C/мин (100°C, 1 мин), 20°C/мин (300°C, 20 мин).

Скорость газа-носителя (гелия) постоянная, 0.8 и 1 мл/мин соответственно для первой и второй колонок.

Для обработки масс-хроматограмм использовали программу AMDIS (NIST).

ВЭЖХ. Жидкостнохроматографические измерения выполняли на модульной системе 1200 (Agilent Technologies) с бинарным насосом G1312A и диодно-матричным детектором G1315B. Колонку Eclipse SB-C18 (4.6×150 мм) с форколонкой (4.6×12.5 мм), заполненную этим же сорбентом термостатировали (25°C), скорость потока элюента 1 мл/мин. Детектирование при 202 и 304 нм, запись спектра 200-500 нм. Условный мертвый объем системы определяли нитратом натрия.

Для приготовления элюента использовали фосфатный буфер, содержащий 20 мМ дигидроортофосфата калия и подстроенный до требуемой pH ортофосфорной кислотой или гидроксидом натрия. Добавки органического модификатора (ацетонитрила) выполняли с помощью бинарного насоса хроматографа.

Ацетилирование (АС) проводили в 100 мкл смеси уксусного ангидрида и пиридина (1:1), после упаривания смеси сухой остаток растворяли в этаноле.

Силилирование (TMS) проводили в 100 мкл смеси BSTFA + 1% TMCS и этилацетата (1:1), смесь после силилирования вводили в хроматограф.

Все использованные реактивы марки «х.ч.» или «ч.д.а.». Субстанцию дротаверина гидрохлорида (ЗАО «Розфарм» проверяли согласно [8] и использовали в качестве стандартного соединения. Ацетонитрил «Panreac», «gradient grade».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важнейшей структурной особенностью дротаверина (**7**) является наличие в изохинолиновом цикле азометиновой группы, связанной с диэтоксibenзильным фрагментом. Эта особенность определяет низкую стабильность, что особенно характерно для дротаверина в форме основания. Окисление (и последующая окислительная деградация) дротаверина приводит к образованию многочисленных продуктов, хорошо заметных при проведении ВЭЖХ растворов, содержащих дротаверин и подвергавшихся длительному воздействию кислорода воздуха или неверной обработке. На рис. 1 приведены структуры тех соединений, которые могут наблюдаться в условиях ГХ-МС. Соединения **1** и **10** идентифицировали с помощью масс-спектральной библиотеки NIST08. Структуры остальных соединений (кроме дротаверина **7**) являются предполагаемыми, их идентификацию проводили методами ГХ-МС, ВЭЖХ и УФ спектроскопии.

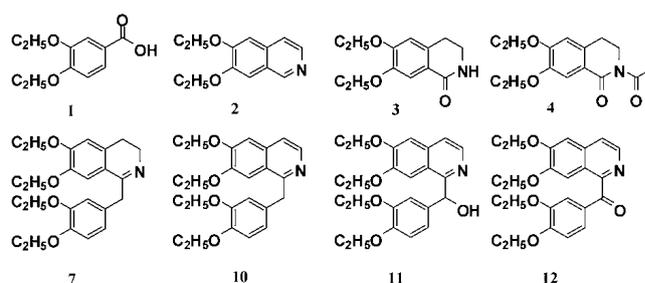


Рис. 1. Предполагаемые структуры идентифицированных соединений

Fig. 1. Supposed structures of identified compounds

Окисление дротаверина может протекать (последовательно или параллельно) как с участием мостиковой метиленовой группы, соединяющей циклические фрагменты, так и с участием метиленовых групп, принадлежащих к изохинолиновому циклу [9, 10]. В первом случае образуется этаверин (**10**) - спазмолитик, входящий в ряд фармацевтических композиций и постоянный спутник дротаверина в образцах. Соединение **12** весьма стабильно и (подобно этаверину) также почти всегда присутствует в дротаверин-содержащих смесях; соединение **11** напротив, весьма неустойчиво. Дальнейшая деградация приводит к разделению бензильного и изохинолинового остатков и образованию (в частности) диэтоксильных производных бензойной кислоты (**1**), изохинолина (**2**) и дигидроизохинолинона (**3**).

ГХ-МС. Учитывая специфику судебно-химического анализа (необходимость выполнения подтверждающих определений), мы разработали два варианта определения обсуждаемых соедине-

ний, отличающихся применяемыми колонками. В табл. 1 приведены характеристики удерживания (линейные индексы в алкановой шкале) обсуждаемых соединений для обеих колонок, а также ионы, пригодные для детектирования и количественного определения в режиме SIM. Все соединения характеризуются хорошо заметными молекулярными ионами.

Таблица 1

Хромато-масс-спектрометрические характеристики дротаверина, его производных и метаболитов
Table 1. GC-MS parameters of drotaverine, its derivatives and metabolites

№	Брутто-формула	Индексы		[M] ⁺⁺	Селективные ионы
		EVDX-5ms	DB-17ms		
1a	C ₁₃ H ₁₈ O ₄	1754	2056	238	137, 154, 238
1б	C ₁₄ H ₂₂ O ₄ Si	1792	-	282	239, 267, 282
2	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂	1971	2327	217	161, 189, 217
3	C ₁₃ H ₁₇ NO ₃	2271	2819	235	150, 178, 235
4	C ₁₅ H ₁₉ NO ₄	2306	2767	277	206, 234, 277
5	C ₂₂ H ₂₇ NO ₄	2878	3482	369	340, 354, 368
6	C ₂₂ H ₂₇ NO ₄	2892	3503	369	324, 340, 368
7	C ₂₄ H ₃₁ NO ₄	2917	3518	397	368, 382, 396
8	C ₂₂ H ₂₅ NO ₄	2951	3582	367	338, 352, 367
9	C ₂₂ H ₂₅ NO ₄	2978	3622	367	338, 352, 367
10	C ₂₄ H ₂₉ NO ₄	3010	3644	395	366, 380, 395
11	C ₂₄ H ₂₉ NO ₅	3203	3903	411	354, 366, 411
12	C ₂₄ H ₂₇ NO ₅	3299	4034	409	366, 380, 409

Соединение **1a** (этилат **1**) образуется при пробоподготовке образцов, содержащих деградировавший дротаверин в присутствии этанола. Соединение **1б** (**1 TMS**) можно наблюдать при силилировании подобных образцов, ацетат **4** – при их ацетилировании.

Соединения **5**, **6** являются дезэтилированными метаболитами дротаверина; соединения **8**, **9** могут являться как продуктами метаболизации (дезэтилирование), так и окисления. На основании выполненных измерений невозможно определить положения дезэтилированных групп; можно лишь сказать, что этих положений, как минимум, два.

Для количественного определения дротаверина можно воспользоваться как методом абсолютной калибровки, так и применять внутренний стандарт (цетиллаурат), добавляемый к приготовленным образцам непосредственно перед вводом их в хроматограф.

В режиме SCAN для широкого диапазона концентраций (2-950 мкг/мл) калибровочный график хорошо описывается квадратичной зависимостью (квадрат коэффициента корреляции $R^2 = 0.9999$), порог обнаружения 470 нг/мл.

В режиме SIM по трем ионам (область малых концентраций, 0.1 – 2 нг/мл) калибровочный график практически линеен, $R^2 = 0.9999$, порог обнаружения 9 нг/мл.

Относительное среднеквадратичное отклонение определения (СКО) относительной площади пика дротаверина составляет 2.2%.

Хроматограмма образца мочи человека, принимавшего дротаверин, и его масс-спектр приведены на рис. 2.

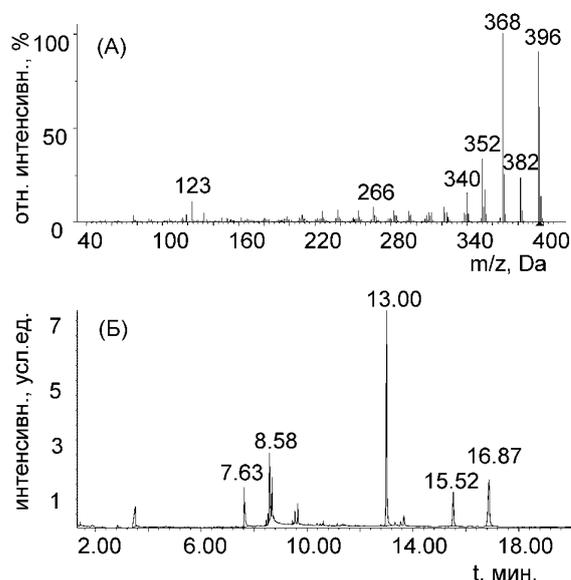


Рис. 2. Масс-спектр дротаверина (А). Хроматограмма производных дротаверина (Б), извлеченных из мочи. Метод ГХ-МС, детектирование по общему ионному току, колонка DB-17ms. Времена удерживания (мин) компонентов: 8.58 (2), 13.00 (7), 15.53 (11), 16.88 (12)

Fig. 2. Mass spectrum of drotaverine (A). Chromatogram of drotaverine derivatives (B), extracted from urine. Detection by total ion current (GC-MS), column DB-17ms. Retention times of components (min): 8.58 (2), 13.00 (7), 15.53 (11), 16.88 (12)

ВЭЖХ. Учитывая различие УФ-спектральных характеристик и удерживания протонированной и молекулярной форм дротаверина (рис. 3), а также практические преимущества применения кислого элюента, величина его *pH* должна быть значительно ниже величины *pK_A* дротаверина в элюенте. Поскольку *pK_A* дротаверина (измеренная методом ВЭЖХ в элюентах состава 40 об. % ацетонитрила в фосфатном буфере при 25°C) примерно равна 4.6, то величина *pH* должна быть не выше 3. С другой стороны, при снижении *pH* элюента ниже 2, ухудшается разделение компонентов **7**, **10**, **12**.

Мы предлагаем два варианта хроматографирования – градиентный и изократический, ориентированные на разные потребности и техническую оснащенность. Составы элюентов:

- градиентный режим (1): линейное изменение от 30 до 70 об.% ацетонитрила в фосфатном буфере *pH* 2.2 за 15 мин;

- изократический режим (2): 45 об.% ацетонитрила в фосфатном буфере *pH* 2.5 с добавкой

30 мМ перхлората лития (эффективность по дротаверину 8500 т.т.).

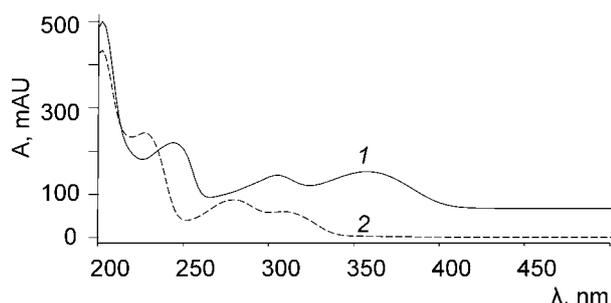


Рис. 3. УФ-спектры дротаверина в кислой (1) и слабоосновной среде (2)

Fig. 3. UV-spectra of drotaverine in acidic (1) and weakly-basic medium (2)

Добавка перхлората лития в элюенте для изократического режима необходима для повышения нагрузочной емкости колонки по ионогенным соединениям, что позволяет поддерживать высокую эффективность по ним; для градиентного режима в ней нет необходимости. В табл. 2 приведены относительные характеристики удерживания дротаверина и продуктов его окисления для обоих режимов, а также величины λ_{max} в соответствующих элюентах. В качестве относительных характеристик использованы отношения кажущихся величин k' компонентов к кажущейся k' папаверина для градиентного и соответствующих истинных величин для изократического режимов. На рис. 4 приведены УФ спектры компонентов **1**, **3**, **12** в элюенте для изократического режима (спектр этаверина почти подобен спектру папаверина).

Таблица 2

Относительные величины k' и λ_{max} ряда соединений (ВЭЖХ)

Table 2. Relative values of k' and λ_{max} for a number of compounds (HPLC)

№	Соединение	Режим 1	Режим 2	λ_{max} , нм
1	$C_{11}H_{14}O_4$	1.71	1.38	206, 220, 262, 292
3	$C_{13}H_{17}NO_3$	1.42	0.94	222, 262, 300
7	$C_{24}H_{31}NO_4$ (дротаверин)	1.90	4.60	202, 244, 304, 356
10	$C_{24}H_{29}NO_4$ (этаверин)	2.01	5.34	252, 314, 330 (плечо)
12	$C_{24}H_{27}NO_5$	2.19	5.85	238, 314, 365 (плечо)

При объеме ввода 10 мкл и длине волны детектирования 202 нм калибровочный график практически линеен ($R^2=0.9998$) по крайней мере, в диапазоне концентраций 0.02 - 100 мкг/мл. Порог обнаружения 2 нг/мл.

Относительное СКО определения площади пика дротаверина (абсолютная калибровка) составляет 0.8%.

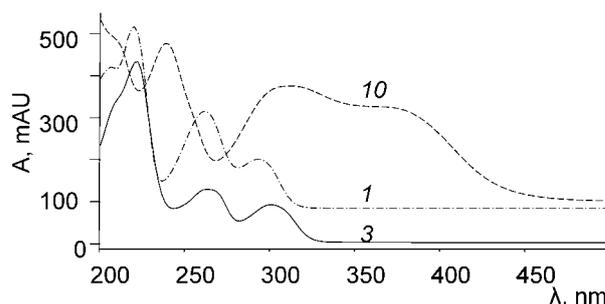


Рис. 4. УФ-спектры продуктов окислительной деградации дротаверина

Fig. 4. UV-spectra of products of drotaverine oxidative degradation

Жидкостная экстракция. Экстрагируемость дротаверина из водных растворов в хлороформ измеряли методом ВЭЖХ. Величину рН водной фазы в диапазоне 1 - 9 регулировали фосфатным буфером, а также водными растворами соляной кислоты и аммиака. Объемы водной и органической фаз всегда были одинаковы, время экстракции 2 мин. В сильнокислой области (рН 1-2) концентрационный коэффициент распределения дротаверина между органической и водной фазами примерно равен 9; в более основной области экстракция протекает практически нацело. Таким образом, способы очистки образцов методом рекстракции или варьирования рН водной фазы представляется весьма сомнительными. Вследствие легкой окисляемости дротаверина при средних и высоких рН рекомендуется следующая схема. Водную фазу подкислить до рН 1-2, двукратно экстрагировать равным объемом хлороформа или смесью хлороформ-бутанол (время экстракции не менее 2 мин). Объединенные экстракты высушить пропусканием через слой сульфата натрия, добавить 1 об.% уксусной кислоты и упарить при температуре не выше 45°C. Остаток растворить в подходящем растворителе (элюент для ВЭЖХ и метанол или этанол для ГХ-МС).

Метод жидкостно-жидкостной экстракции пригоден для определения дротаверина в моче.

Твердофазная экстракция. Дротаверин экстрагировали по ионообменному механизму с помощью патронов AccuBond II EVIDEX (Agilent Technologies) вместимостью 3 мл, содержащие 200 мг смешанного катионообменного и обращено-фазового сорбента). Эффективность экстракции проверяли методом ВЭЖХ на модельных растворах дротаверина в моче и в воде.

Условия экстракции. Патрон промывали и кондиционировали порциями по 6 мл ацетонитри-

ла и водного раствора ортофосфорной кислоты (4 об.%) и загружали 8 мл подготовленного образца (5 мл мочи, подкисленной до pH 2 с добавкой 3 мл раствора кислоты). Затем промывали последовательно 3 мл раствора ортофосфорной кислоты, 5 мл ацетонитрила и продували патрон в течение нескольких секунд для удаления основного количества ацетонитрила, остающегося в набивке. Элюировали 4 мл смеси дихлорметан - изопропанол - водный раствор аммиака (конц.) в соотношениях 78:20:2 по объему. К элюату добавляли 0.1 мл ледяной уксусной кислоты, упаривали в токе воздуха при температуре не выше 45°C, сразу растворяли в подходящем растворителе и вводили в хроматограф.

Эффективность экстракции рассчитывали усреднением двух измерений, полученных при использовании двух патронов. Она составила 93.0 % (расхождение 4 %) при экстракции из водных модельных растворов и 94.8 % (при расхождении 3 %) при экстракции из мочи. При использовании водных модельных растворов дротаверин не нашли ни в одной порции промывных растворов, прошедших через патрон. Метод ТФА пригоден для определения дротаверина как в моче, так и в экстрактах из тканей.

Дериватизация. При проведении ацетилирования дротаверин образует ряд продуктов, из которых основным, по-видимому, является ацетат енаминовой формы. Как и многие производные дротаверина, это соединение термостабильно, но тем не менее, хорошо заметно на газожидкостных хроматограммах как пик с затянутым фронтом (индексы удерживания примерно равны 3381 для колонки EVDX-5ms и 4050 для DB-17ms). В его масс-спектре наиболее интенсивны ионы с m/z 368, 396 и 439.

С другой стороны, при проведении силилирования, дротаверин почти полностью сохраняется в исходной форме.

ВЫВОДЫ

1. Определение дротаверина методом ГХ-МС характеризуется высокой воспроизводимостью и низкими порогами обнаружения. Идентификация продуктов окислительной деградации и

метаболитов дротаверина позволяет делать заключение о факте приема дротаверина при анализе образцов, подвергшихся гнилоственному разложению или неверно обработанных.

2. Основными источниками погрешности определения дротаверина следует считать процессы окислительной деградации, протекающие как в биообъектах, так и при неправильной пробоподготовке.

3. Для определения дротаверина и продуктов его окисления методом ВЭЖХ пригодны элюенты с pH 2.2 - 2.5. Эта величина должна уточняться при использовании определенной колонки.

4. Оптимальным методом выделения дротаверина из жидких биообразцов следует признать твердофазную экстракцию при учете необходимости подкисления элюата.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Машковский М.Д.** Лекарственные средства, 15 изд. М.: Новая волна. 2006. 1206 с.;
Mashkovskiy M.D. Pharmaceuticals. 15 ed. M.: Novaya volna. 2006. 1206 p. (in Russian).
2. **Abdellatif H.E., Ayad M.M.** // Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2007. V. 66. N 4-5. P. 1147-1151.
3. **Ayad M. M., Youssef N. F., Abdellatif H. E., Soliman S. M.** // Chem. Pharm. Bull. 2006. V. 54. N 6. P. 807 - 813.
4. **Mezei J., Kuttel S., Szentmiklosi P., Marton S, Racz I.** // J. Pharm. Sci. 1984. V. 73. N 10. P. 1489 - 1491.
5. **Bolaji O.O., Onyeji C.O., Ogungbamila F.O., Ogunbona F.A., Ogunlana E.O.** // J. Chromatogr. 1993. V. 622. N 1. P. 93 - 97.
6. **Lalla J.K., Shah M.U., Jain M.B., Sharma A.H.** // J. Pharm. Biomed. Anal. 1993. V. 11. N 4-5. P. 385 - 388.
7. **Girgis E.H.** // J. Pharm. Sci. 1993. V. 82. N 5. P. 503 - 505.
8. Дротаверина гидрохлорид, субстанция. НД42-12678-02. Фармакопейный государственный комитет МЗ РФ. 2005; Drotaverine hydrochloride, substance. ND42-12678-02. Pharmaceutical government committee. МН РФ. 2005 (in Russian).
9. **Чеховская О.В., Пыщев А.И.** // Тез. докл. Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов. Ростов н/Дону. РГУ: Биос. 2001. С. 117-119;
Chehovska O.V., Pischev A.I. // Theses of presentations of International Symposium on new technologies and application of new physical-chemical methods. Rostov n/Don: RGU: Bios. 2001. P. 117-119 (in Russian).
10. **Карташов В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 30. Вып. 8. С. 245-248;
Kartashov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1989. V. 30. N 8. P. 245-248 (in Russian).

Кафедра фармацевтической химии и клинической фармации

Е.Г. Хомутова, О.И. Останина

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ОСМИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСМИЯ ПО РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ БРОМАТОМ КАЛИЯ АРСЕНИТА НАТРИЯ И НЕЙТРАЛЬНОГО КРАСНОГО КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова)
e-mail: khomutova@mail.ru, o.i.ostanina@mail.ru

Исследована каталитическая активность растворов осмия в реакции окисления броматом калия мышьяка(III) и нейтрального красного и найдено, что реакцию катализируют как тетраоксид осмия так и гексахлоросмат калия. Возможно определение осмия в обеих формах, причем при использовании формы гексахлоросмата не требуется проводить отделение осмия от основы дистилляцией тетраоксида.

Ключевые слова: осмий, каталитический метод, каталитическая активность, проточно-инжекционная система

Каталитические методы анализа представляют большой интерес для определения малых концентраций осмия, при этом они характеризуются высокой чувствительностью.

Зарекомендовавшие себя низким пределом обнаружения ($5 \cdot 10^{-7}$ мкг/мл) и высокой селективностью, кинетические методы определения осмия основаны на индикаторных реакциях окисления арсенита натрия галогенатами [1-3]. В этих, также как во многих других индикаторных реакциях, единственной каталитически активной формой является тетраоксид осмия. Каталитическая активность разбавленных растворов осмия изучалась ранее с целью получения устойчивых стандартных растворов [4]. В методиках анализа, основанных на этих реакциях, в процессе подготовки проб используется дистилляция тетраоксида осмия. Необходимость получения раствора тетраоксида осмия связана не только с отделением осмия от основы, но и с получением его каталитически активной и устойчивой формы в растворе. Однако дистилляция тетраоксида осмия является сложной операцией, требует большого опыта аналитика и является узким местом аналитической схемы. В работе [5] исследовали пути увеличения каталитической активности растворов осмия с низкими степенями окисления, которые могут образовываться в процессе подготовки проб.

Ранее предложена для определения осмия каталитическая индикаторная реакция окисления броматом калия мышьяка(III) и нейтрального красного (NR) [6], которая может проводиться в автоматизированном варианте проточно-инжекционного анализа (ПИА).

В настоящей работе обнаружено и изучено каталитическое действие осмия в виде хлоридных комплексов в реакции окисления броматом калия

мышьяка(III) и нейтрального красного. Это позволяет избежать дополнительной трудоемкой стадии подготовки проб и тем самым сократить длительность и трудоемкость определения осмия за счет исключения дистилляции из процесса подготовки проб к анализу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали исходные растворы: $1 \cdot 10^{-3}$ М нейтрального красного, $1 \cdot 10^{-2}$ М бромата калия, $2 \cdot 10^{-3}$ М арсенита натрия в 0,1 М H_2SO_4 . Растворы $1 \cdot 10^{-5}$ М тетраоксида осмия в 0,1 М уксусной кислоте готовили разбавлением исходного раствора $4,5 \cdot 10^{-3}$ М тетраоксида осмия в 0,5 М NaOH. Растворы $1,0 \cdot 10^{-3}$ М гексахлоросмата калия в 0,1 М соляной кислоте готовили по точной навеске препарата ОАО «АУРАТ». Рабочие растворы с концентрацией от $2 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ М получали разбавлением исходных растворов дистиллированной водой. Все реактивы имели квалификацию не ниже «ч.д.а.».

Исследования проводили в проточно-инжекционной системе (ПИА-системе) и использовали анализатор «ПИАКОН-30» со светодиодом в диапазоне от 520 до 600 нм. В состав проточно-инжекционного анализатора входят: исполнительный модуль с инжектором и устройство управления исполнительным модулем на базе ПЭВМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитическую активность (КА) осмия характеризовали относительной величиной $KA = h_1 / h_2$, где h_1 и h_2 – высота пиков в ПИА в индикаторной реакции в присутствии исследуемого раствора осмия и раствора сравнения, соответственно, при равных количествах катализатора. Рас-

твором сравнения служил раствор OsO_4 , полученный после дистилляции и поглощения его уксусной кислотой, который использовали ранее как стандартный [4].

Изучали каталитическую активность в условиях ПИА. В системе ПИА индикаторная реакция проходит в потоках, по которым в одном направлении движутся растворы реагентов индикаторной реакции и проба. После объединения потоков происходит смешение пробы с реагентами, и начинается каталитическая реакция (рис 1).

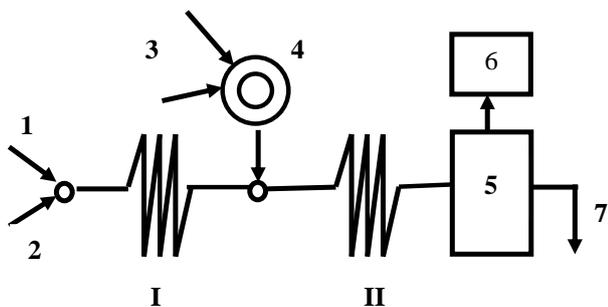


Рис. 1. Схема движения потоков компонентов индикаторной реакции в ПИА. Потоки: 1 - растворы Na_2HAsO_3 и NR, 2 - растворы KBrO_3 и H_2SO_4 , 3 - проба/фоновый раствор; 4 - инжектор; 5 - фотометрический датчик; 6 - регистрация сигнала; 7 - слив, I и II - смешительные спирали

Fig. 1. Scheme of movement of components fluxes of indicator reaction in FIA. Fluxes: 1 - solutions of Na_2HAsO_3 and NR, 2 - solutions of KBrO_3 and H_2SO_4 , 3 - test/background solution; 4 - injector; 5 - the photometric gauge; 6 - registration of signal; 7 - outlet, I and II - coils for mixing

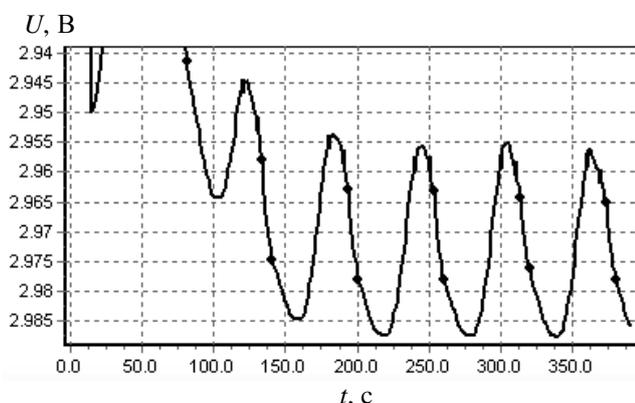


Рис. 2. Вид кинетической кривой выходного сигнала 10^{-6} М тетраоксида осмия в ПИА при оптимальных условиях проведения реакции

Fig. 2. The shape of kinetic curve of output signal of 10^{-6} M osmium tetroxide in FIA under optimum conditions of reaction carrying out

Кинетическая кривая характеризует изменение оптической плотности потока реакционной смеси в присутствии и в отсутствие катализатора фактически в один и тот же момент времени от начала реакции. При этом оптическая плотность реакционной смеси без катализатора в системе регистрации фиксируется в виде базовой линии,

отражающей почти постоянное значение напряжения. Изменения оптической плотности потока, вносимые катализатором, пропорциональны концентрации катализатора, имеют форму пика, и являются аналитическим сигналом (рис. 2).

Оптимальные условия проведения реакции окисления As(III) броматом калия в присутствии красителя нейтрального красного в ПИА-системе позволяют получить стабильные базовую линию, аналитический сигнал и максимальную чувствительность аналитического сигнала по отношению к концентрации осмия (табл. 1).

Таблица 1

Условия проведения индикаторной реакции
Table 1. Conditions of indicator reaction carrying out

Потоки	Диаметр трубки, мм	Состав потока	Концентрация раствора, М
1	3,0	Na_2HAsO_3	$4,8 \cdot 10^{-4}$
		NR	$0,83 \cdot 10^{-5}$
2	1,0	KBrO_3	$1,0 \cdot 10^{-3}$
		H_2SO_4	$2,6 \cdot 10^{-4}$
3	1,0	проба/фон	время подачи: фон – 10 с, проба – 50 с

Каталитическая активность при прочих равных условиях зависит от состояния и формы соединения осмия в растворе, вступающего в каталитическую реакцию. Поэтому одним из путей совершенствования характеристик метода определения осмия является изучение каталитической активности различных форм катализатора.

Изучали каталитическую активность растворов осмия в виде тетраоксида осмия и гексахлоросмата (IV) калия в индикаторной реакции окисления броматом калия мышьяка (III) и нейтрального красного. Форма нахождения осмия в этих растворах была известна «по приготовлению» и подтверждена электронными спектрами поглощения, совпадавшими с приведенными в литературе [7]. Для изучения были выбраны тетраоксид осмия и гексахлоросмат (IV) калия, поскольку эти соединения получают традиционным способом при вскрытии проб: OsO_4 при отделении от других компонентов анализируемых проб дистилляцией, а $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ – кислотным вскрытием проб в присутствии соляной кислоты.

Предварительно было установлено мешающее действие более 10^{-3} М хлорид-иона на изучаемую индикаторную реакцию, что учитывали в дальнейших исследованиях.

Обнаружили, что растворы как OsO_4 так и $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ с концентрацией $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ М осмия катализируют исследуемую реакцию.

Зависимости высоты пика от концентрации тетраоксида осмия (рис. 3) и гексахлоросмата

калия (рис. 4) получены в широком диапазоне: от $0,2 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ М и имеют сложный характер, однако достаточно близкий для двух исследованных соединений.

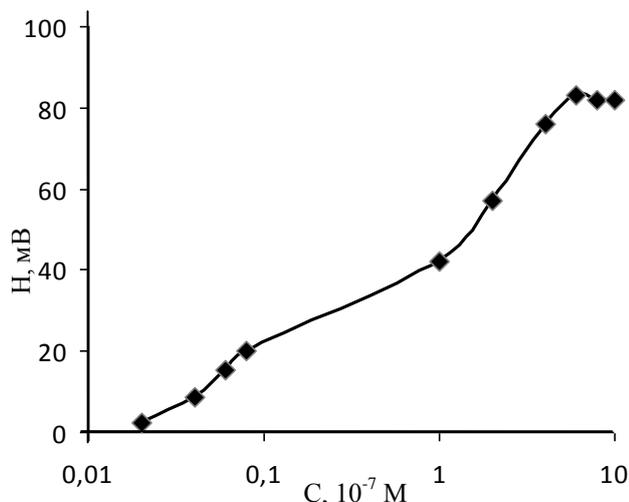


Рис. 3. Зависимость высоты пика от концентрации тетраоксида осмия: $4,8 \cdot 10^{-4}$ М Na_2HAsO_3 ; $0,83 \cdot 10^{-5}$ М NR; $1,0 \cdot 10^{-3}$ М KBrO_3 ; $2,6 \cdot 10^{-4}$ М H_2SO_4

Fig. 3. Dependence of peak height on concentration of osmium tetroxide: $4.8 \cdot 10^{-4}$ M of Na_2HAsO_3 ; $0.83 \cdot 10^{-5}$ M of NR; $1.0 \cdot 10^{-3}$ M of KBrO_3 ; $2.6 \cdot 10^{-4}$ M of H_2SO_4

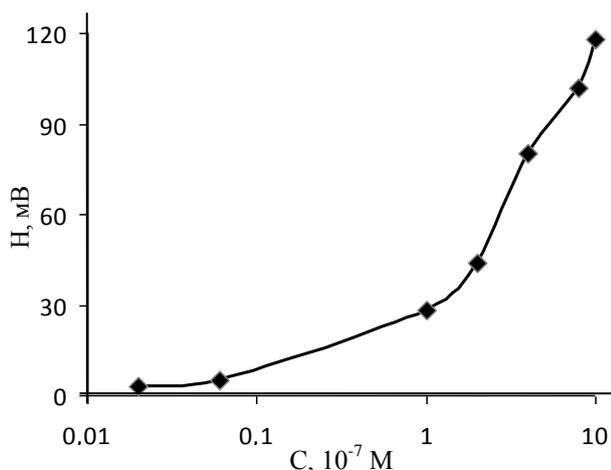


Рис. 4. Зависимость высоты пика от концентрации гексахлоросмата калия: $4,8 \cdot 10^{-4}$ М Na_2HAsO_3 ; $0,83 \cdot 10^{-5}$ М NR; $1,0 \cdot 10^{-3}$ М KBrO_3 ; $2,6 \cdot 10^{-4}$ М H_2SO_4

Fig. 4. Dependence of peak height on concentration of potassium hexachlorosmate: $4.8 \cdot 10^{-4}$ M of Na_2HAsO_3 ; $0.83 \cdot 10^{-5}$ M of NR; $1.0 \cdot 10^{-3}$ M of KBrO_3 ; $2.6 \cdot 10^{-4}$ M H_2SO_4

Относительная каталитическая активность раствора гексахлоросмата калия при различных концентрациях, приведенная в табл. 2, имеет устойчивые, но в тоже время небольшие значения в диапазоне $(0,5 \div 2,0) \cdot 10^{-8}$ М. Это позволяет использовать данный диапазон для построения градуировочной зависимости. В остальных диапазонах значение КА постоянно увеличивается с ростом концентрации, что неудобно для целей измерения.

Таблица 2

Относительная каталитическая активность раствора гексахлоросмата калия при различных концентрациях, ($n=5, P=0,95$)

Table 2. Relative catalytic activity of solution of potassium hexachlorosmate at various concentrations, $n=5, P=0,95$

Диапазон концентраций осмия, М	КА = h_1/h_2	δ
$(0,5 \div 2,0) \cdot 10^{-8}$	0,24	$\pm 0,015$
$(3 \div 5) \cdot 10^{-8}$	0,77	$\pm 0,12$
$(6 \div 7) \cdot 10^{-8}$	1,03	$\pm 0,15$
$(8 \div 10) \cdot 10^{-8}$	1,5	$\pm 0,2$

Как видно из рис. 5, градуировочная зависимость, полученная по растворам как OsO_4 , так и $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ имеет линейный характер в диапазоне концентраций $(0,2 \div 1,0) \cdot 10^{-8}$ М. Уравнения градуировочных зависимостей имеют вид:

$$y = 33,9x - 2,18, R^2 = 0,9792$$

для тетраоксида осмия и

$$y = 11,4x - 1,26, R^2 = 0,9902$$

для гексахлоросмата калия.

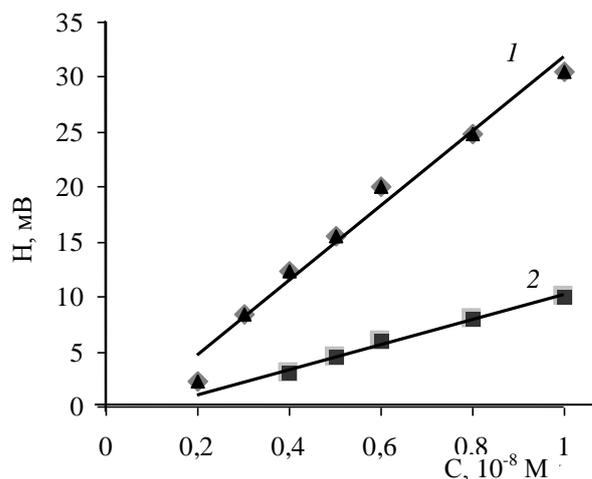


Рис. 5. Градуировочные зависимости для растворов OsO_4 (кр. 1) и $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ (кр. 2) в диапазоне концентраций от $(0,2 \div 1,0) \cdot 10^{-8}$ М

Fig. 5. Calibrating dependences for solutions of OsO_4 (curve 1) and potassium hexachlorosmate (curve 2): $4.8 \cdot 10^{-4}$ M of Na_2HAsO_3 ; $0.83 \cdot 10^{-5}$ M of NR; $1.0 \cdot 10^{-3}$ M of KBrO_3 ; $2.6 \cdot 10^{-4}$ M of H_2SO_4

Полученные результаты определения осмия в модельных растворах, содержащих обычно сопутствующие осмию элементы: Ru, Ir, Cu, Ni, Fe, представлены в табл. 3 и свидетельствуют о достаточно хорошей правильности как для тетраоксида осмия, так и гексахлоросмата(IV) при S_r не более, чем 0,03.

Следовательно, по индикаторной реакции окисления броматом калия мышьяка(III) и нейтрального красного возможно определение осмия как в форме тетраоксида осмия, так и в форме гек-

сахлоросмата калия, однако с учетом формы нахождения осмия в растворе при построении градирующей зависимости.

Таблица 3

Результаты анализа модельных растворов, содержащих Ru, Ir, Cu, Ni, Fe при (n = 5, P = 0,95)
Table 3. Results of model solutions analysis containing Ru, Ir, Cu, Ni, Fe at (n = 5, P = 0.95)

Введено Os, мкг/мл	Найдено Os, мкг/мл	
	без дистилляции, в виде K ₂ [OsCl ₆]	с дистилляцией, в виде OsO ₄
0,40·10 ⁻⁴	(0,38±0,02)·10 ⁻⁴	(0,42±0,03)·10 ⁻⁴
0,20·10 ⁻³	(0,18±0,03)·10 ⁻³	(0,23±0,03)·10 ⁻³

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеева И.И., Жир-Лебедь Л.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. Вып. 8. С. 1260-1264; Alekseeva I.I., Zhir-Lebed L.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1970. V. 13. N 8. P. 1260-1264 (in Russian).
2. Хомутова Е.Г., Хворостухина Н.А., Москвина И.А. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 1. С. 170-178;
3. Khomutova E.G., Khvorostukhina N.A., Moskvina I.A. // Zhurn. Analit. Khim. 1983. V.38. N.1. P. 170-178 (in Russian)
4. Алексеева И.И., Громова А.Л., Рысев А.П., Хворостухина Н.А., Якишинский А.И. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. № 5. С. 1017-1019; Alekseeva I.I., Gromova A.L., Rysev A.P., Khvorostukhina N.A., Yakshinskiy A.I. // Zhurn. Analit. Khim. 1974. V. 29. N 5. P. 1017-1019 (in Russian)
5. Хомутова Е.Г., Хворостухина Н.А., Алексеева И.И. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 6. С. 1099-1106; Khomutova E.G., Khvorostukhina N.A., Alekseeva I.I. // Zhurn. Analit. Khim. 1984. V. 39. N 6. P. 1099-1106 (in Russian)
6. Хомутова Е.Г., Рысев А.П. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 5. С. 514-517; Khomutova E.G., Rysev A.P. // Zhurn. Analit. Khim. 1996. V. 51. N 5. P. 514-517 (in Russian)
7. Khomutova E. G., Fedorina L.I., Rysev A.P. // Theses of Report of the International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006. M. 2006. P. 43.
8. Буслаева Т.М., Симанова С.А. // Координационная химия. 2000. Т. 26. № 6. С. 403-411; Buslaeva T.M., Simanova S.A. // Koordinatsionnaya Khimiya. 2000. V. 26. N 6. P. 403-411 (in Russian)

Кафедра стандартизации и сертификации

УДК 549.08:543.4:543.544.6

Г.М. Кузьмичева, М.О. Антонова, М.Г. Чернобровкин*, В.И. Руденко**, Д.В. Мельников**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МОЧИ И МОЧЕВЫХ КАМНЕЙ И УСТАНОВЛЕНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ НИМИ

(Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова,

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

**Научно-исследовательский институт уронефрологии и репродуктивного здоровья человека, кафедра урологии Первого МГМУ им. И. М. Сеченова)

e-mail: galkuz@mitht.ru

Известные биохимические (клинические) и химические методики определения состава мочи сопоставлены между собой, и предложено применение комплексного анализа мочи для широкого использования в медицинской практике. На основе сравнения составов мочевых камней и мочи выявлены отдельные показатели, демонстрирующие их связь и позволяющие по отдельным ионам судить о возможности камнеобразования.

Ключевые слова: мочекаменная болезнь, хроматографические методы, клинический анализ мочи, химический анализ, ферментативный анализ

ВВЕДЕНИЕ

Мочекаменная болезнь (МКБ) является самым распространенным урологическим заболеванием в России. Клинический опыт показывает, что нередко МКБ развивается при отсутствии заметных нарушений уродинамики и обмена веществ. В связи с этим все большее внимание при-

дается изучению состава мочи, во многом определяющего ее способность к кристаллообразованию [1]. В урологии, как и в других медицинских дисциплинах, широко используются биохимические (клинические) методы определения состава мочи (общий анализ и суточная экскреция). Однако данные биохимических анализов крайне ограни-

чены: общий анализ позволяет определить удельный вес, бактерии, лейкоциты, эритроциты, солевой осадок, пигменты, pH среды, общий белок, а результатом суточной экскреции, как правило, является содержание альбумина, креатинина, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , неорганического фосфора, мочевой кислоты и мочевины.

Специфика решения диагностических, лечебных и профилактических задач в урологии диктует необходимость совершенствования или поиска новых методов анализа, позволяющих определять важные для камнеобразования ионы: NO_3^- , SO_4^{2-} , цитрат-ион, оксалат-ион – $C_2O_4^{2-}$ и мочевую кислоту $C_5H_4N_4O_3$. В частности, цитрат-ион препятствует процессам кристаллизации, повышает растворимость оксалатов и ряда других камней и способствует растворению уже сформировавшихся конкрементов. Низкие концентрации ионов Na^{1+} и K^{1+} (а отсюда, и низкие содержания связанных с ними ионов Cl^- и NO_3^-) приводят к недостатку цитрат-иона – ингибитора роста камней (ингибирующей способностью также обладают ионы SO_4^{2-}). Повышенное содержание ионов Ca^{2+} и $C_2O_4^{2-}$ приводит к образованию, прежде всего, оксалатов, а увеличение содержания ионов Mg^{2+} , наоборот, препятствует их кристаллизации. Кроме того, повышение в моче содержания мочевой кислоты ведет к снижению растворимости оксалатов.

В настоящее время известны химические и физико-химические методы определения концентрации катионов и анионов в моче: титриметрический (определение оксалат-иона) [2], капиллярный электрофорез (оксалат- и цитрат-ионы) [3], ионная хроматография (Ca^{2+} , K^{1+} , Na^{1+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , цитрат-ион – $[(CH_2)_2C(OH)(COO)_3]^{3-}$, мочевая кислота $C_5H_4N_4O_3$, оксалат-ион – $C_2O_4^{2-}$, изоцитрат-ион – $[(CH)_2(OH)CH_2(COO)]^{3-}$) [4], ферментативный метод (определение оксалат- [5] и цитрат-ионов) [6]. Причем, титриметрический метод [2] и капиллярный электрофорез [3] в настоящее время в их традиционном виде не применяются, т.к. первый уступает по селективности современным методам (ионной хроматографии), а второй чувствителен к влиянию матрицы образца. В консультативно-диагностическом центре ФГУН МНИИ эпидемиологии и микробиологии им. Г.Н. Габричевского Роспотребнадзора используется модифицированный титриметрический метод (Лицензия Минздрава РФ № 99-01-002004 от 30.06.2005г) определения в моче оксалат-ионов и мочевой кислоты $C_5H_4N_4O_3$.

Цель данной работы – определение состава мочи комплексом методов и установление свя-

зи между отдельными показателями мочи и составом мочевых камней.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для одновременного определения содержания большого числа катионов (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) и анионов (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $[(CH_2)_2C(OH)(COO)_3]^{3-}$ – цитрат-ион, $[(CH)_2C(OH)CH_2(COO)]^{3-}$ – изоцитрат-ион) и мочевой кислоты – $C_5H_4N_4O_3$ в суточной экскреции мочи (суточная экскреция – СЭ) нами впервые в России был использован метод безреагентной ионной хроматографии [4]. Принцип метода состоит в том, что многокомпонентная смесь ионов разделяется на колонках, заполненных сорбентами, в структуре которых содержатся ионогенные группы, специфичные по отношению к катионам или анионам. Анализируемые катионы или анионы по-разному взаимодействуют с группами сорбента и за счет этого разделяются на колонке.

Анализ выполнен на ионном хроматографе ICS-2000 фирмы «Dionex» с кондуктометрическим детектором. Разделение катионов и анионов проведено на колонках «IonPac CS17» (250×4 мм, 5 мкм, 30°C) и «IonPac AS11» (250×4 мм, 5 мкм, 30°C) соответственно. В результате полностью разделены 5 неорганических катионов NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} при режимах: скорость потока элюента – раствора метансульфоновой кислоты с меняющейся концентрацией в градиентном режиме – 0.5 мл/мин, объем вводимой в хроматограф пробы 25 мкл. Неорганические анионы (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), а также цитрат- $[(CH_2)_2C(OH)(COO)_3]^{3-}$, изоцитрат- $[(CH)_2C(OH)(COO)_3]^{3-}$ ионы и мочевая кислота полностью разделены при режимах: скорость потока элюента – раствора КОН с меняющейся концентрацией в градиентном режиме – 1.2 мл/мин, объем вводимой в хроматограф пробы 25 мкл. Оптимальной оказалась следующая программа градиентного элюирования (изменение концентрации элюента КОН в зависимости от времени): 0 – 6 мин, 8 мМ КОН; 18 – 25 мин, 55 мМ КОН; 26 – 36 мин, 8 мМ КОН. В данной работе достигнута такая же селективность разделения катионов и анионов, как и в [4]. Предел обнаружения неорганических анионов составляет $n \cdot 10^{-4}$ г/л, для органических анионов – $n \cdot 10^{-3}$ г/л. Диапазон линейности градуировочного графика для всех анионов находится в интервале $5 \cdot 10^{-5}$ – 20 г/л.

Для определения оксалат-ионов $C_2O_4^{2-}$ в моче использовался ферментативный метод разложения $C_2O_4^{2-}$ с оксалат-декарбоксилазой до муравьиной кислоты [5], которая затем окислялась до бикарбоната с помощью никотинамидадениндинуклеотида (NAD^+) в присутствии формиатде-

гидрогеназы (FDH). Далее концентрация образовавшегося NADH определялась спектрофотометрически при длине волны 340 нм. Концентрация оксалата (г/л) определялась по формуле:

$$c = \frac{VM_r}{1000 \varepsilon d v} \Delta A,$$

где V – конечный объем исследуемой смеси, v – исходный объем исследуемой смеси, M_r – молекулярная масса $C_2O_4^{2-}$, d – оптическая плотность, ε – коэффициент экстинкции NADH; ΔA – разница в оптической плотности раствора образца мочи и холостого опыта). Стандартное отклонение 0.03. Образцы мочи анализировали по разработанной методике без предварительного разбавления.

В данной работе использовались результаты титриметрического определения в моче оксалат-ионов и мочевой кислоты, выполненного в консультативно-диагностическом центре ФГУН МНИИ эпидемиологии и микробиологии им. Г.Н. Габричевского Роспотребнадзора.

Для определения цитрат-ионов в моче применялся ферментативный метод анализа (с малатдегидрогеназой и L-лактатдегидрогеназой), который был рассмотрен в работе [6].

Рентгеновская съемка мочевых камней осуществлена на автоматизированных дифрактометрах ДРОН-3 (графитовый плоский монохроматор) и HZG-4 (Ni фильтр) на CuK_{α} излучении, в интервале углов 2θ 2-50° (вращение образца, непрерывный режим, 1 град/мин). Качественный и количественный рентгенофазовый анализ выполнен аналогично [7]. Чувствительность рентгенофазового анализа для данных соединений ~3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проанализированы материалы, полученные при комплексном обследовании, лечении и клиническом наблюдении за больными МКБ, находящимися на лечении в научно-исследовательском институте уронефрологии и репродуктивного здоровья человека, кафедра урологии Первого МГМУ им. И.М. Сеченова (руководитель – чл.-корр. РАМН Ю.Г. Аляев).

При сопоставлении результатов анализа мочи одних и тех же пациентов несколькими методами оказалось, что содержание цитрат-ионов, определенное химическими (рис. 1а), а также ионов Ca (рис. 1б) химическими и биохимическими методами, принадлежат одному интервалу значений. При этом каждая порция мочи исследовалась не менее 2-х раз и наблюдалась хорошая сходимость результатов. Сравнение состава мочи пациентов с МКБ и стандартных показателей состава мочи, которые на рис. 1а представлены как «нор-

ма» по данным [10], позволяет предложить контроль содержания цитрат-ионов в моче как индикатора на камнеобразование, так как концентрация этих ионов меньше нормы у пациентов с МКБ.

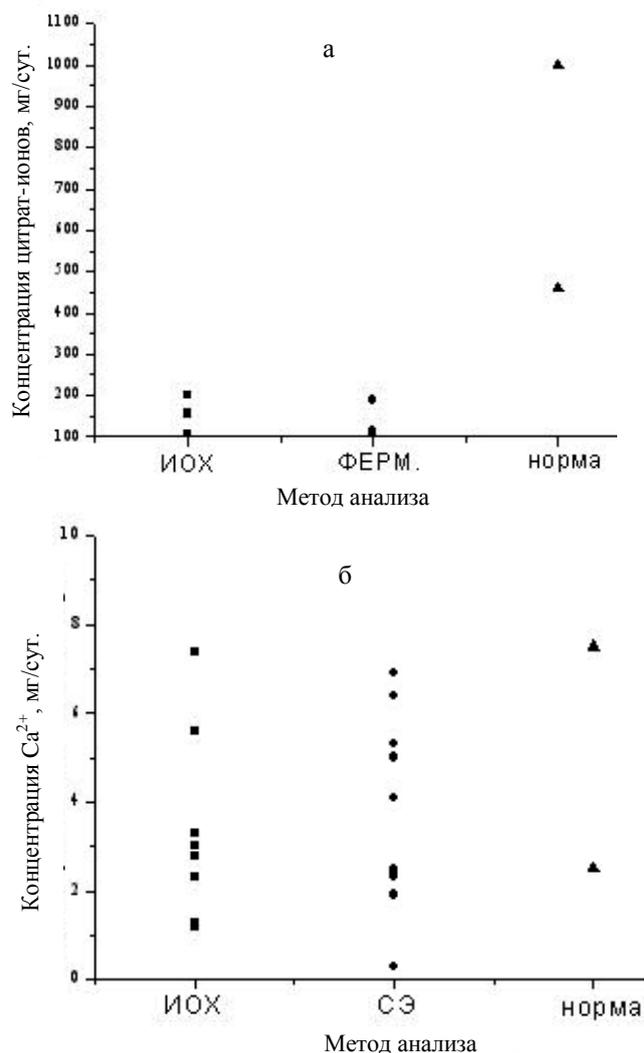


Рис. 1. Содержание цитрат-ионов (а) и ионов Ca^{2+} (б) в моче по данным различных химических и биохимических методов анализа: ИОХ – ионообменная хроматография; ФЕРМ. – ферментативный метод анализа; СЭ – суточная экскреция. Норма – интервал стандартных показателей конкретного иона в моче практически здорового пациента

Fig. 1. The content of citrate ions (a) and Ca^{2+} ions (б) in the urine according to various chemical and biochemical methods of analysis: IOC - ion-exchange chromatography; FARM. - Enzymatic method of analysis; SE - the daily excretion. The norm - the standard range of indicators of a specific ion in the urine of apparently healthy patient

При определении содержания мочевой кислоты в составе мочи мы сопоставили интервалы нормативных значений по разным источникам информации (рис. 2). Оказалось, что эти интервалы совпадают по данным диагностического центра «Лаборатория IN VITRO» (г. Москва), консультативно-диагностического центра ФГУН МНИИ эпидемиологии и микробиологии им.

Г.Н. Габричевского Роспотребнадзора [6, 8], но значения нормы ЦКП «Аналитическая спектроскопия» (г. Санкт-Петербург) несколько превышены (рис. 2). Что же касается интервалов нормативных показателей, установленных по изучению состава мочи пациентов без МКБ методом ионной хроматографии [9, 10], то они существенно выше всех остальных (рис. 2). Различия данных показателей связаны с наличием в моче как мочевой кислоты, так и урат-ионов, связанных с катионами Na^+ и K^+ . В хроматографическом анализе определяются и урат-ионы, и мочевая кислота, а в клиническом – только мочевая кислота, поэтому необходимо сопоставлять содержание каждого компонента в моче (в частности, мочевой кислоты) с интервалами нормы, характерными для конкретного метода.

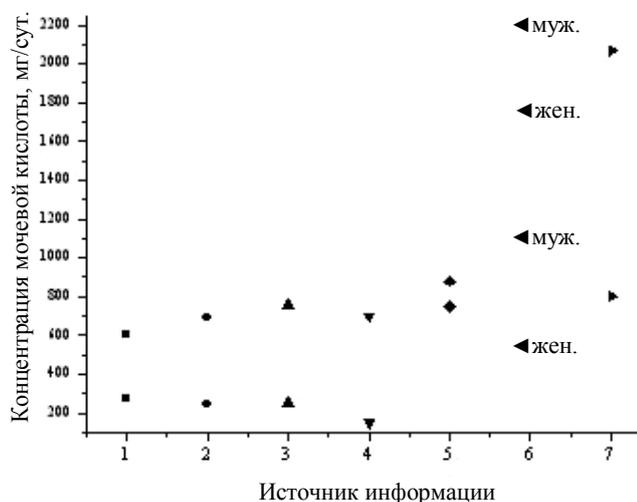


Рис. 2. Интервал стандартных показателей мочевой кислоты в моче из разных источников информации: 1 – данные диагностического центра «Лаборатория IN VITRO» (г. Москва), 2 – [5], 3 – данные консультативно-диагностического центра ФГУН МНИИ эпидемиологии и микробиологии им. Г.Н. Габричевского Роспотребнадзор, 4 – [7], 5 – данные ЦКП «Аналитическая спектроскопия» (г. Санкт-Петербург), 6 – норма для мужчин и женщин [8], 7 – [9]

Fig. 2. The interval of standard indicators of uric acid in the urine from various sources of information: 1 - Health Ministry data, 2 - [5], 3 - data of Consultative Diagnostic Centre of MRI FSIS Epidemiology and Microbiology by G.N. Gabrichevskiy of Rosпотребнадзор, 4 - [7], 5 - Data of CKP "Analytical Spectroscopy" (St. - Petersburg), 6 - the norm for men and women [8], 7 - [9]

При сопоставлении состава мочевых камней и мочи, в которой произошло их образование, наблюдается связь между содержанием мочевой кислоты (рис. 3а) и оксалат-ионов (рис. 3б), определенных соответственно методами безреагентной ионной хроматографии и титриметрии, с видом мочевых камней: концентрация вышеперечисленных ионов в моче пациентов с МКБ меньше в случае роста соответственно уратного и оксалатного

камня. Из-за малого количества исследованных фосфатных камней подобную зависимость для них установить не удалось, хотя аналогичная тенденция нами была зафиксирована.

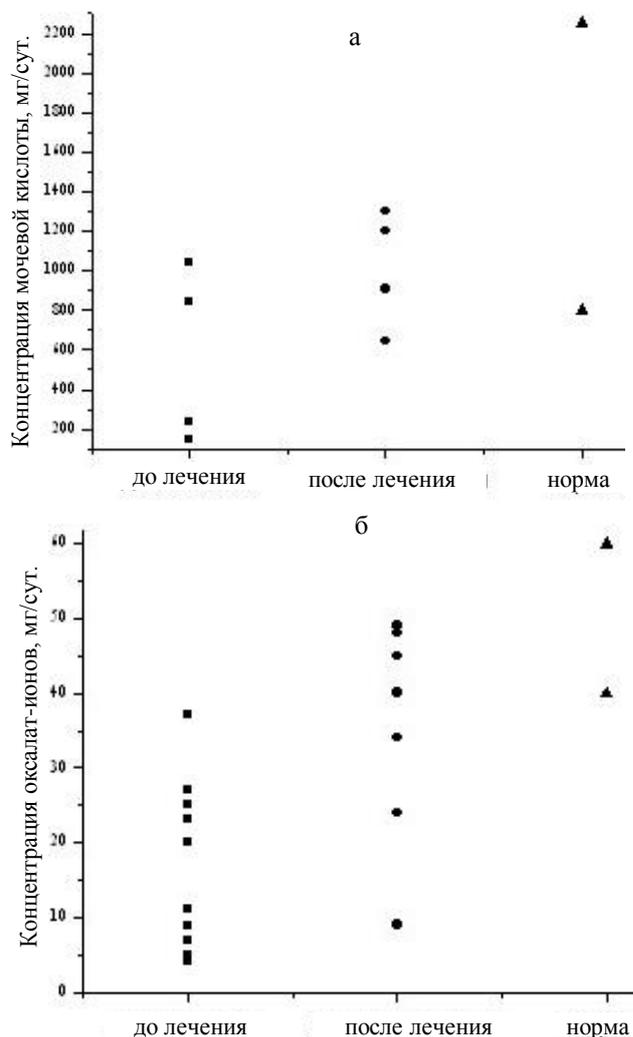


Рис. 3. Связь между содержанием мочевой кислоты (а) и оксалат-ионов (б) в моче с видом мочевых камней. Стандартные показатели мочи представлены по данным [10] для мочевой кислоты и [11] для оксалатов

Fig. 3. The relation between uric acid content (a) and oxalate ions (b) in the urine with a kind of urinary stones. Urine standard parameters are represented on data [10] for uric acid and for oxalates [11]

Выявленная связь между составом мочи и видом мочевого камня может быть использована для предварительной оценки состава мочевых камней *in vivo* по результатам анализа мочи прежде всего химическими методами.

ВЫВОДЫ

Найдена связь между составом камня (оксалат или урат) и концентрацией иона-камнеобразователя (оксалат-ион или мочевая кислота) в моче пациентов с МКБ, позволяющая *in vivo* оце-

нивать составы мочевых камней по конкретным показателям мочи.

Предложен контроль концентрации цитрат-ионов в моче, оказывающих влияние на камнеобразование: содержание данных в моче у больных с МКБ понижено по сравнению с нормативными показателями.

Представлена возможность одновременно определения 13 ионов в моче методом безреагентной ионной хроматографии, в отличие от биохимического (клинического) анализа, который позволяет определять 10 ионов по отдельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабинович А.А., Голованова О.А., Бубнов А.В., Трепихин М.В., Пономарева Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 36 – 40;
Rabinovich A.A., Golovanova O.A., Bubnov A.V., Trepikhin M.V., Ponomareva E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. T. 50. N 2. P. 36 – 40 (in Russian).
2. Дмитриева Н.В. // Гигиена труда и профзаболеваний. 1996. № 4. С. 47;
Dmitrieva N.V. // Gigiena truda i profzabolevaniy. 1996. N 4. P. 47 (in Russian).
3. Савченко Л.Н., Никитина Т.Г. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 9. С. 18 – 22;
Savchenko L.N., Nikitina T.G. // Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov. 2008. V. 74. N 9. P. 18 – 22 (in Russian).
4. Dionex Corporation // Ions in physiological fluids. 2003. V. 8. Application note №107.
5. Cat. No. 10755699035. Boehringer Mannheim/R – Biopharma Enzymatische BioAnalytik/Lebensmittelanalytik. UV method for determination of oxalic acid in foodstuffs and other materials. 2008. N 2.
6. Голованов С.А. Дисс. док. мед. Наук. Москва: НИИ Урологии. 2002. 253 с.;
Golovanov S.A. Dissertation for Doctor of Medical Science. M.: НИ Урологии. 2002. 235 p. (in Russian).
7. Аляев Ю.Г., Ефимова Ю.А., Кузьмичева Г.М., Рапопорт Л.М., Руденко В.И. // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2005. Т. 3. № 15. С. 31 – 41;
Alyayev Yu.G., Efimova Yu.A., Kuz'micheva G.M., Rapoport L.M., Rudenko V.I. // Voprosy biologicheskoiy, meditsinskoiy i farmatsevticheskoiy khimii. 2005. V. 3. N 15. P. 31 – 41 (in Russian).
8. Назаров Т.Х. Автореф. Дис. ... д.м.н. С-Петербург. СПбМАПО. 2009. 41 с.;
Nazarova T.H. Extended abstract of dissertation for doctor degree on medical science. S.Petersburg. SPbMAPS. 2009. 41 p. (in Russian).
9. Antonio Cesar P. Cillo, Heloisa Cattini, Mirian A. Boim, Nestor Schor // Pediatr Nephrol. 2001. N 16. P. 1080 – 1083.
10. Аляев Ю.Г., Кузьмичева Г.М., Колесникова М.О., Чернобровкин М.Г., Мельников Д.В., Руденко В.И. // Урология. 2009. № 1. С. 8 – 12;
Alyayev Yu.G., Kuz'micheva G.M., Kolesnikova M.O., Chernobrovkin M.G., Mel'nikov D.V., Rudenko V.I. // Urologiya. 2009. N 1. P. 8 – 12 (in Russian).
11. Dionex Corporation // Determination of oxalate in urine by ion chromatography. 2003. V. 8 Application note №36.

УДК 544.344

О.В. Суров, М.И. Воронова, Н.Ж. Мамардашвили, А.Г. Захаров

ДАВЛЕНИЕ ПАРА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ДАННЫМ ЭФФУЗИОННОГО МЕТОДА КНУДСЕНА

(Институт химии растворов РАН)
e-mail:ovs@isc-ras.ru

Впервые эффузионным методом Кнудсена определены температурные зависимости давления насыщенного пара ряда макроциклических соединений, рассчитаны средние для изученных температурных интервалов значения энтальпии и энтропии сублимации.

Ключевые слова: давление пара, термодинамика сублимации, макроциклические соединения

Разработка методов физико-химической сенсорики требует комплексного подхода, при котором свойства рецептора и субстрата должны отвечать определенным требованиям. В случае распознавания с участием супрамолекулярных систем основное внимание уделяется молекулярному дизайну рецептора с распознавательной

функцией, «настроенной» на определенный тип субстрата. В этой связи детектирование газов и паров представляет собой отдельную задачу, т.к. процессы распознавания должны проходить на поверхности раздела газ – твердое тело. Макроциклические соединения (порфирины, фталоцианины, каликсарены и т.д.) – интенсивно изучае-

мые рецепторы для сенсорики газов и паров. Такие соединения образуют супрамолекулярные системы по типу «хозяин»-«гость», и эти свойства могут быть использованы для распознавания различных классов субстратов.

При использовании в качестве элементов сенсорных устройств соединения-рецепторы, как правило, наносятся в виде тонких пленок. Часто используют нанесение распылением или центрифугированием. Однако такой подход имеет существенные недостатки, такие как неравномерность и неконтролируемая толщина. Кроме того, эти методы не могут быть применены в случае плохо растворимых соединений [1].

Методы Ленгмюра-Блоджетт и самосборки обеспечивают высокоупорядоченные и воспроизводимые мономолекулярные пленки. Однако очень часто адсорбция на мономолекулярных пленках является неселективной, т.к. изучаемые вещества ведут себя сходно, что говорит о слабых неспецифических взаимодействиях между молекулами «гостя» и пленкой «хозяина» [2].

Метод нанесения тонких пленок термическим напылением в вакууме лишен недостатков, присущих методам, использующим растворы. Отсутствие следов растворителя во время нанесения пленки гарантирует ее высокую чистоту, что обеспечивает адекватный отклик сенсора на субстрат. Последние исследования подтверждают, что пленки, полученные термическим напылением в вакууме, проявляют более высокую чувствительность к детектируемым парам [1]. Кроме того, этот метод обеспечивает точный контроль за скоростью роста и конечной толщиной пленки, а также хорошую воспроизводимость свойств и высокую однородность пленок.

В то же время, известная температурная зависимость давления насыщенного пара облегчает контроль толщины наносимой пленки с учетом термической устойчивости испаряемых соединений. Методы компьютерного моделирования, применяемые для оценки давления насыщенного пара, часто не позволяют получать корректные значения, особенно в случае сложных макроциклических соединений [3].

В данной работе эффузионным методом Кнудсена определены температурные зависимости давления насыщенного пара ряда макроциклических соединений. Изучены следующие соединения (рис. 1): каликс[4]арен (1), 4-*трет*-бутилкаликс[4]арен (2), 4-*трет*-бутилкаликс[6]арен (3), 4-*трет*-бутилкаликс[4]арен-краун-5 (4), каликс[4]арен-бис-краун-6 (5), октаметилпорфирина (6) и мезо-октаметилкаликс(4)пиррола (7). Соединения 1 – 5 и 7 получены по каталогам Aldrich,

Fluka и Acros, соединение 6 синтезировано согласно методам, описанным в литературе [4].

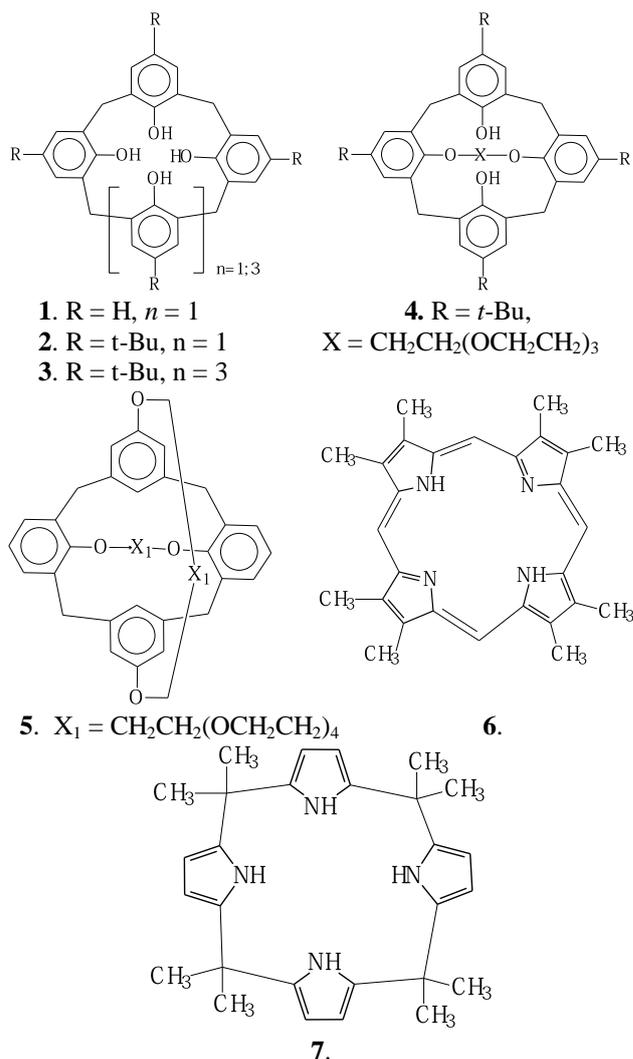


Рис. 1. Структурные формулы изученных соединений
 Fig. 1. The structural formulae of the studied compounds

Эффузионная установка и методика определения давления насыщенного пара эффузионным методом подробно описаны ранее [5, 6]. Цилиндрическая эффузионная ячейка из нержавеющей стали объемом около 4 см³ помещалась в электрическую печь. При помощи батареи термопар и регулирующего устройства двухконтурного нагрева ТРМ-34 температура эффузионной ячейки поддерживалась с точностью ±0.1°C. Кроме того, эффузионная ячейка снабжена электромагнитным клапаном, герметично закрывающим эффузионное отверстие до выхода на заданный температурный режим. Убыль массы, время и температура эксперимента использовались для расчета давления пара по уравнению Кнудсена:

$$P_k = (\Delta m / \alpha \beta S_{\text{отв}} \tau) \cdot (2\pi RT / M)^{1/2},$$

где Δm – масса эффундировавшего из ячейки вещества; α – коэффициент конденсации; $S_{\text{отв}}$ – площадь эффузионного отверстия; β – коэффициент

Клаузинга, характеризующий сопротивление эффузионного отверстия потоку пара; τ – время испарения; R – газовая постоянная; T – температура; M – молекулярная масса вещества.

В соответствии с рекомендациями, приведенными в [7], для калибровки установки использовали нафталин и бензойную кислоту. Бензойную кислоту ($T_{пл}=395.5$ К) и нафталин для калориметрии ($T_{пл}=353.43$ К) подвергали фракционной сублимации в высоком вакууме. Для калибровки отбирали среднюю фракцию. Калибровку по нафталину проводили в температурном интервале 298–318 К с эффективными площадями эффузионных отверстий $S_{эфф}=\beta S_{отв}$, равными $2.21 \cdot 10^{-7}$ и $2.7 \cdot 10^{-8}$ м²; по бензойной кислоте – в интервале 323–348 К с $S_{эфф}$, равными $8.48 \cdot 10^{-7}$ и $2.21 \cdot 10^{-7}$ м². Эффузионные отверстия в алюминиевой фольге толщиной 0.1 мм были сделаны специально сконструированным устройством, позволяющим получать отверстия правильной округлой формы диаметром до 0.01 мм. Площади эффузионных отверстий $S_{отв}$ были измерены с помощью микроскопа с увеличением $\times 200$; коэффициент Клаузинга β рассчитан в соответствии с рекомендациями, приведенными в [8]. Экспериментально полученные величины теплот сублимации нафталина 72.4 кДж/моль и бензойной кислоты 89.8 кДж/моль хорошо согласуются с рекомендуемыми значениями [7]. Для оценки коэффициента конденсации α при сублимации изученных соединений эксперимент проводился с двумя различными эффузионными отверстиями с эффективными площадями $\beta S_{отв}$, равными $2.21 \cdot 10^{-7}$ и $8.48 \cdot 10^{-7}$ м², а также с открытой поверхностью площадью $7.088 \cdot 10^{-5}$ м² (метод Ленгмюра). Отношение площади геометрической поверхности образца к площади эффузионного отверстия составляло от 80 до 300. Было найдено, что скорость истечения пара изученных соединений из камеры Кнудсена не зависит от площади эффузионного отверстия, и скорости сублимации, измеренные методами Кнудсена и Ленгмюра, равны. На основании этого сделан вывод, что для всех изученных соединений коэффициент конденсации α равен единице [8]. Отсутствие гистерезиса на зависимости давления пара от температуры, т.е. доказательство установления равновесия в исследуемых системах было получено в дополнительном эксперименте. Эффузионные измерения проведены в температурных пределах, обеспечивающих термическую стабильность изученных соединений. Температурные границы термической устойчивости соединений **1** – **7** определены в дополнительном эксперименте с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии.

Температурные зависимости давлений насыщенных паров изученных соединений в координатах $\ln P - 1/T$ линейны (рис. 2). Параметры линейного корреляционного уравнения $\ln P = a + b/T$, а также средние для изученных температурных интервалов значения энтальпии и энтропии сублимации представлены в таблице.

Термодинамические параметры сублимации соединений **1** – **7** рассчитывали по известным формулам:

$$\Delta_{\text{sub}}H = -Rd(\ln P)/d(1/T),$$

$$\Delta_{\text{sub}}G = -RT \ln(P/P_0),$$

$$\Delta_{\text{sub}}S = -d(\Delta G_{\text{sub}})/dT,$$

где P – давление пара сублимируемого вещества, Па; $P_0=1.013 \cdot 10^5$ Па – атмосферное давление; T – температура, К; $R = 8.314$ Дж/(моль·К) – газовая постоянная.

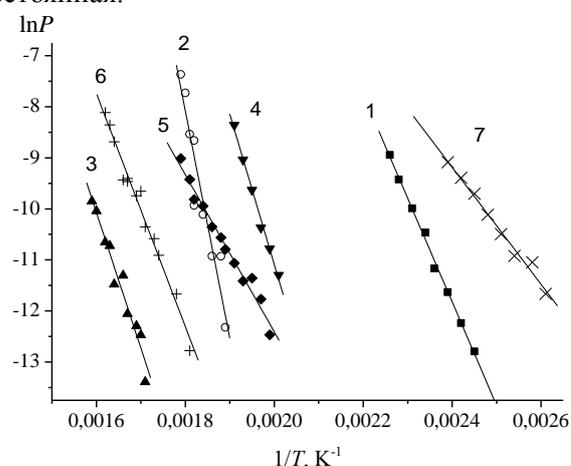


Рис. 2. Температурные зависимости давлений насыщенных паров изученных соединений (давление пара P , Па): 1 – калликс[4]арен, 2 – 4-*tert*-бутилкаликс[4]арен, 3 – 4-*tert*-бутилкаликс[6]арен, 4 – 4-*tert*-бутилкаликс[4]арен-краун-5, 5 – каликс[4]арен-бис-краун-6, 6 – октаметилпорфирин и 7 – мезо-октаметилкаликс(4)пиррол

Fig. 2. The temperature dependences of saturated vapor pressures of the studied compounds (vapor pressure P , Pa): 1 – calix[4]arene, 2 – 4-*tert*-butylcalix[4]arene, 3 – 4-*tert*-butylcalix[6]arene, 4 – 4-*tert*-butylcalix[4]arene-crown-5, 5 – calix[4]arene-bis-crown-6, 6 – octamethylporphyrin, 7 – meso-octamethylcalix(4)pyrrole

Таблица

Коэффициенты регрессионного линейного уравнения $\ln P = a + b/T$ и средние значения энтальпии и энтропии сублимации изученных соединений
Table. The least squares constants for linear equation $\ln P = a + b/T$ and average values of sublimation enthalpies and entropies of studied compounds

Соединение	a	$-b/1000$	$\Delta_{\text{sub}}H$, кДж/моль	$\Delta_{\text{sub}}S$, Дж/(моль·К)	Температурный интервал, К
1	36.5±0.6	20.1±0.3	167 ± 2	207 ± 5	408.2÷442.7
2	74±8.0	45±4.2	378 ± 35	520 ± 65	529.7÷558.7
3	33±2.8	27±1.7	225 ± 14	180 ± 23	584.7÷628.7
4	50±2.9	31±1.5	255 ± 12	323 ± 24	497.7÷524.2
5	19±1.3	15.6±0.7	130 ± 6	61 ± 11	502.2÷559.2
6	29±1.7	23.0±1.0	192 ± 8	146 ± 14	552.7÷617.2
7	19±1.0	11.6±0.4	96 ± 4	59 ± 8	382.7÷418.7

Очевидно, что соединения с большими значениями энтальпии сублимации имеют, как правило, более низкие давления насыщенных паров при сопоставимых температурах. Исключение составляют соединения, у которых процесс парообразования характеризуется высокими значениями энтропии. В этом случае энтропийный фактор способствует уменьшению энергии Гиббса парообразования, повышая давление насыщенного пара. Так, конформационно-подвижные в газовой фазе соединения **1**, **2**, **4**, **7** обладают более высокими давлениями паров, в то время как более «жесткие» структуры **5** и **6** характеризуются пониженными значениями давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-97521 р-центр_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Tonezzer M., Melegari M., Maggioni G., Milan R., Della Mea G., Dalcanele E.** // Chem. Mater. 2008. V. 20. N 20. P. 6535-6542.
2. **Nabok A.V., Hassan A.K., Ray A.K.** // J. Materials. 2000. N 10. P. 189-196.
3. http://www.acdlabs.com/products/chem_dsn_lab/chemsketch
4. **Covaliero J.A.S., d'Rocha A.M., Kenner G.W., Smith K.M.** // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. N 15. P. 1771-1781.
5. **Суров О.В., Мамардашвили Н.Ж., Шапошников Г.П., Коифман О.И.** // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. Вып. 6. С. 1018-1023;
Surov O.V., Mamardashvili N.Zh., Shaposhnikov G.P., Koifman O.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. V. 76. N 6. P. 974-979.
6. **Суров О.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 56-58;
Surov O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 56-58 (in Russian).
7. **Chickos J.S., Acree W.E.** // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. N 2. P. 537-698.
8. **Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.** Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: МГУ. 1985. 208 с.;
Sidorov L.N., Korobov M.V., Zhuravlyova L.V. Mass spectrometric thermodynamic studies. M.: MGU. 1985. 208 p. (in Russian).

УДК 541.124/128

Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова

ВОССТАНОВЛЕНИЕ 4-НИТРОЗОДИФЕНИЛАМИНА ДИОКСИДОМ ТИОМОЧЕВИНЫ В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД - ВОДА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: pol@isuct.ru

Исследована кинетика реакции взаимодействия 4-нитрозодифениламина (4-НДФА) с диоксидом тиомочевина в бинарном растворителе диметилсульфоксид – вода. Обнаружено, что одновременно с восстановлением 4-НДФА с заметной скоростью протекает взаимодействие восстановителя с растворенным кислородом воздуха. При изменении соотношения компонентов растворителя изменяется скорость реакции, что связано с изменением концентраций интермедиатов разложения молекул диоксида тиомочевина.

Ключевые слова: 4-нитрозодифениламин, 4-аминодифениламин, диоксид тиомочевина, диметилсульфоксид, кинетика

Диоксид тиомочевина (ДОТМ) или формамидинсульфиновая кислота принадлежит к числу восстановителей, обладающих способностью к «мягкому» восстановлению различных соединений в растворах, селективно воздействуя на одну из групп сложной молекулы и не затрагивая при этом других. Практическое применение

ДОТМ, в основном, связано с реакциями в водных растворах [1, 2]. Однако известно, что в водно-этанольных растворах диоксид тиомочевина способен восстанавливать алифатические и ароматические кетоны до вторичных спиртов [3]. В водном ацетонитриле реакции ДОТМ с перфторалкилидами, перфторалкилбромиды и тетрахло-

ристым углеродом приводят к получению соответствующих сульфидов с достаточно высоким выходом [4]. В водно-спиртовой среде в присутствии щелочи восстановление нитробензола диоксидом тиомочевины приводит к получению смеси анилина и гидразобензола [5].

Ранее нами была изучена реакция восстановления 4-НДФА диоксидом тиомочевины в диметилсульфоксиде [6]. Обнаружено, что продуктом восстановления 4-нитрозодифениламина является 4-аминодифениламин, а восстановительным действием обладают не молекулы ДОТМ, а продукты их гомолитического распада – анион-радикалы. Представляет интерес исследовать влияние состава бинарного растворителя ДМСО – вода на кинетические закономерности указанной реакции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

4-Нитрозодифениламин, используемый в работе, получали трехкратной перекристаллизацией технического продукта из этилового спирта, для контроля чистоты применяли спектрофотометрический метод и тонкослойную хроматографию. В качестве восстановителя использовали диоксид тиомочевины, $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$, синтезированный из тиомочевины путем ее окисления пероксидом водорода по методике, описанной в литературе [1]; содержание основного вещества, определенное иодометрическим методом, составляло 99%.

Все остальные применяемые в работе реактивы и препараты имели квалификацию «х. ч.»

Реакцию восстановления 4-НДФА проводили в стеклянной кювете колориметра с толщиной светопоглощающего слоя 1 см, помещенной в термостатируемую оболочку, подключенную к термостату УТ-2 (точность поддержания температуры $\pm 0,2^\circ\text{C}$). Кинетические зависимости получали путем измерения оптической плотности раствора 4-НДФА при эффективной длине волны 440 нм. Предварительно было установлено, что продукты реакции и восстановитель не поглощают свет при этой длине волны. Оптическую плотность измеряли с помощью прибора КФК-2, подключенного к цифровому вольтметру постоянного тока Щ-1516. Для пересчета оптической плотности в концентрацию предварительно были получены калибровочные зависимости в растворителях различных составов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее проведенные исследования [6] показали, что при восстановлении 4-НДФА диоксидом тиомочевины в диметилсульфоксидном растворе

основным продуктом является 4-аминодифениламин. При использовании в качестве растворителей смеси диметилсульфоксид – вода во всем изученном диапазоне составов на электронных спектрах, полученных после завершения реакции, регистрировалась полоса поглощения с максимумом при длине волны 310 нм, что соответствует поглощению раствора 4-аминодифениламина.

На рис. 1 и 2 приведены типичные кинетические кривые восстановления 4-НДФА диоксидом тиомочевины в бинарном растворителе ДМСО – вода.

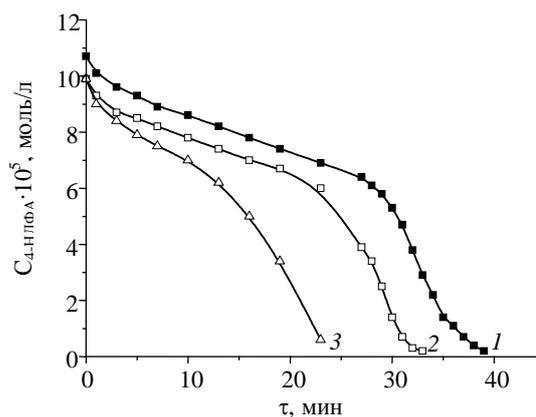


Рис. 1. Зависимости концентраций 4-НДФА от времени в процессе его восстановления диоксидом тиомочевины в бинарном растворителе диметилсульфоксид - вода с содержанием ДМСО, мольные доли: 1 – 0,21; 2 – 0,28; 3 – 0,37.

$C_{\text{ДОТМ}} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $T = 333$ К

Fig. 1. Concentrations of 4-NDFA as a function of time in the process of its reduction by thiourea dioxide (DOTM) in binary solvent dimethylsulfoxide – water. Concentration of DMSO, mole fractions: 1 – 0.21; 2 – 0.28; 3 – 0.37. $C_{\text{DOTM}} = 5 \cdot 10^{-2}$ mole/L. $T = 333$ K

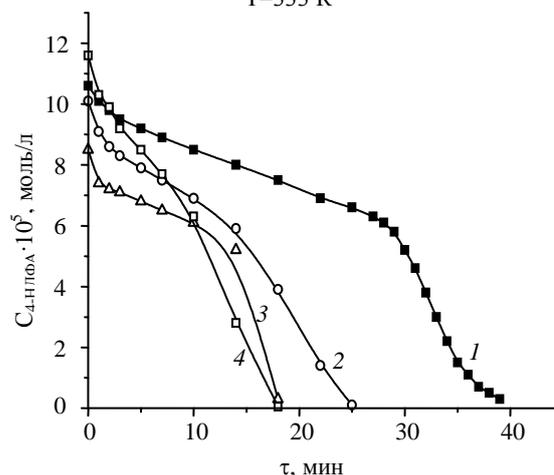
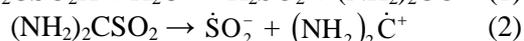
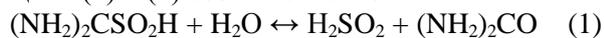


Рис. 2. Зависимости концентраций 4-НДФА от времени в процессе его восстановления диоксидом тиомочевины в бинарном растворителе диметилсульфоксид - вода с содержанием ДМСО, мольные доли: 1,3 – 0,21; 2,4 – 0,37. $C_{\text{ДОТМ}} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Температура, К: 1,2 – 333; 3,4 – 344

Fig. 2. Concentrations of 4-NDFA as a function of time in the process of its reduction by thiourea dioxide in binary solvent dimethylsulfoxide – water. Concentration of DMSO, mole fractions: 1,3 – 0.21; 2,4 – 0.37. $C_{\text{DOTM}} = 5 \cdot 10^{-2}$ M. T, K: 1,2 – 333; 3,4 – 344

Как следует из анализа кинетических кривых, в начале процесс протекает с небольшой скоростью, причем длительность данного периода зависит от состава растворителя. Затем скорость восстановления резко возрастает, при этом наблюдается нулевой порядок по 4-нитрозодифениламину.

Указанный характер кинетических кривых свидетельствует о сложном механизме процесса восстановления 4-НДФА. Известно, что восстановительной активностью в растворах обладают не молекулы диоксида тиомочевины, а интермедиаты их разложения – сульфокислоты (в водном растворе) и анион-радикалы (в диметилсульфоксидном растворе) [1, 6], образующиеся в реакциях (1) и (2) соответственно:



Наличие на кинетических кривых участков с низкой скоростью процесса восстановления можно объяснить взаимодействием указанных интермедиатов разложения ДОТМ не только с 4-НДФА, но и с растворенным кислородом воздуха. Это подтверждено тем, что при продувке растворов инертным газом (аргоном) продолжительность указанных периодов заметно сокращается. Взаимодействие продуктов разложения ДОТМ с 4-НДФА с большей скоростью начинается тогда, когда кислород полностью израсходован. При этом процесс лимитирует стадия распада молекул восстановителя, находящегося в избытке по сравнению с 4-нитрозодифениламином, что и обуславливает нулевой порядок по окислителю.

Увеличение содержания диметилсульфоксида в составе бинарного растворителя сокращает время процесса восстановления 4-НДФА при прочих равных условиях, в основном, за счет уменьшения длительности начального периода. Согласно литературным данным [7], растворимость кислорода повышается с увеличением содержания ДМСО в бинарном растворителе ДМСО – вода. Поэтому сокращение начального периода связано, по-видимому, с увеличением скорости взаимодействия восстановителя и растворенного кислорода.

Состав растворителя оказывает влияние также на скорость взаимодействия с 4-НДФА интермедиатов разложения ДОТМ. Причем, если в растворителях с содержанием ДМСО более 0,2 м.д. это мало заметно (рис. 1, 2), то при меньших содержаниях ДМСО между скоростью восстановления и концентрацией неводного компонента растворителя наблюдается симбатная зависимость (табл. 1).

В табл. 1 скорости по 4-нитрозодифениламину вычислены по угловым коэффициентам

линейных участков кинетических кривых, которые соответствуют реакциям взаимодействия 4-НДФА с активными восстановительными частицами:

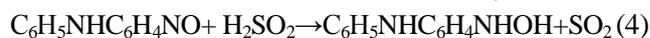
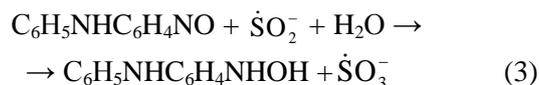


Таблица 1

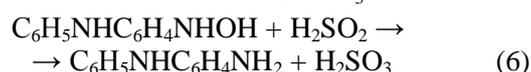
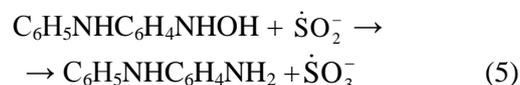
Скорости реакции восстановления 4-НДФА диоксидом тиомочевины в бинарном растворителе ДМСО - вода. $C_{ДОТМ} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Table 1. The rates of reduction reaction of 4-NDFFA with thiourea dioxide in binary solvent DMSO – water

$C_{ДОТМ} = 5 \cdot 10^{-2}$ М

Температура, К	
333	344
$r_{4-НДФА} \cdot 10^3$, моль/(л·мин)	$r_{4-НДФА} \cdot 10^3$, моль/(л·мин)
Мольная доля ДМСО - 0,03	
$0,109 \pm 0,004$	$0,154 \pm 0,001$
Мольная доля ДМСО - 0,14	
$0,882 \pm 0,017$	$1,143 \pm 0,010$
Мольная доля ДМСО - 0,37	
$0,971 \pm 0,009$	$1,162 \pm 0,010$

В данных реакциях происходит образование 4-гидроксиламинодифениламина, который является промежуточным продуктом, способным в дальнейшем легко восстанавливаться до 4-аминодифениламина за счет последующих реакций:



Ступенчатое восстановление нитрозогруппы до аминогруппы через промежуточный гидроксиламин показано в литературе [8]. На возможность образования анион-радикалов триоксида серы в растворах указывают авторы работы [9]. Не исключена также возможность взаимодействия $\dot{S}O_3^-$ с молекулами 4-нитрозодифениламина и 4-гидроксиламинодифениламина.

Ранее нами было обнаружено [10], что с увеличением доли диметилсульфоксида в бинарном растворителе изменяются скорости реакций разложения диоксида тиомочевины (1) и (2), причем скорость гомолитической реакции (2) увеличивается. На основании этого можно сделать вывод, что анион-радикалы $\dot{S}O_2^-$ обладают более высокой восстановительной способностью по сравнению с сульфокислотой или ее анионами.

По значениям скоростей реакции в растворителях с различным соотношением ДМСО и воды и концентрацией диоксида тиомочевинны $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л рассчитана эффективная энергия активации $E_{эф}$ (табл. 2). Уменьшение энергии активации при увеличении концентрации ДМСО в растворителе является дополнительным подтверждением увеличения доли частиц-радикалов, принимающих участие в процессе восстановления.

Таблица 2

Значения эффективных энергий активации реакции восстановления 4-НДФА диоксидом тиомочевинны в растворителях вода:ДМСО

Table 2. The apparent activation energies of reduction reaction of 4-NDFA with thiourea dioxide in binary solvents DMSO – water

Мольная доля ДМСО	$E_{эф}$, кДж/моль
0,03	47 ± 3
0,14	36 ± 4
0,37	26 ± 5

Таким образом, скорость восстановления 4-нитрозодифениламина до 4-аминодифениламина диоксидом тиомочевинны в бинарном растворителе диметилсульфоксид-вода возрастает с увеличением мольной доли ДМСО. Это связано с изменением концентраций активных интермедиатов – продуктов разложения диоксида тиомочевинны. Параллельно с реакцией восстановления протекает реакция взаимодействия восстановительных частиц с кислородом воздуха, скорость которой так же возрастает с увеличением мольной доли ДМСО в растворителе.

Кафедра физической и коллоидной химии

ЛИТЕРАТУРА

1. **Буданов В.В., Макаров С.В.** Химия серосодержащих восстановителей (ронгалит, дитионит, диоксид тиомочевинны). М.: Химия. 1994. 140 с.;
Budanov V.V., Makarov S.V. Chemistry of sulfur-containing redusers (rongalite, dithionite, thiourea dioxide). M.: Khimiya. 1994. 140 p. (in Russian)
2. **Макаров С.В.** // Успехи химии. 2001. Т. 70. N 10. С. 995-1006;
Makarov S.V. // Uspekhi Khimii. 2001. V.70. N 10. P. 995-1006 (in Russian).
3. **Nakagawa K., Minami K.** // Tetrahedron Lett. 1972. V. 13. N 5. P. 343-346.
4. **Фури Г.Г.** // Успехи химии. 2000. N 6. С. 538-571;
Furin G.G. // Uspekhi Khimii. 2000. V. 69. N 6. P. 538-571 (in Russian).
5. **Huang S-L., Chen T.Y.** // J. Chin. Chem. Soc. 1975. V. 22. N 1. P. 91-94.
6. **Поленов Ю.В., Николаев А.В., Егорова Е.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 43-47;
Polenov Yu.V., Nikolaev A.V., Egorova E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 5. P. 43-47 (in Russian).
7. **Fujinaga T., Izutsu K., Adachi T.** // Bulletin of the Chem. Soc. of Japan. 1969. V.42. P.140-145.
8. Химия нитро- и нитрозогрупп. Под ред. Г. Фойера. М.: Мир. 1972. 536 с.;
Chemistry of nitro and nitroso groups. Ed. G. Foiera. M.: Mir. 1972. 536 p. (in Russian).
9. **Shi X., Dalal N., Kasprzak K.S.** // Environ. Health Perspect. 1994. V. 102. N 9. P. 91-96.
10. **Поленов Ю.В., Николаев А.В., Егорова Е.В., Бельцова Н.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 82-85;
Polenov Yu.V., Nikolaev A.V., Egorova E.V., Bel'tsova N.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 5. P. 82-85 (in Russian).

Е.Н. Крылов, Л.В. Вирзум*, Т.В. Смелова, Ю.М. Иванова

ФУНКЦИЯ ФУКУИ КАК ИНДЕКС РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА В РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКОГО НИТРОВАНИЯ

(Ивановский государственный университет,

*Ивановская государственная сельскохозяйственная академия)

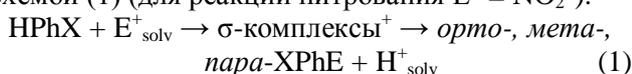
e-mail: eugennkrylov@Gmail.com

Проведен анализ реакционной способности (субстратной и позиционной селективности) монозамещенных бензола в рамках теоретических представлений, основанных на теории функционала плотности индекса реакционной способности – функции Фукуи. Показано, что данный индекс адекватно описывает динамику электронодонорной способности орто-, мета- и пара-положений кольца, что соответствует близким к линейным корреляциям логарифмических анаморфоз реакционной способности (в виде факторов парциальных скоростей и относительного выхода изомерных продуктов нитрования) и величин соответственно функций Фукуи или их разностей.

Ключевые слова: монозамещенные бензола, нитрование, относительная реакционная способность, изомерное распределение, функция Фукуи

ВВЕДЕНИЕ

Реакции электрофильного замещения (E^+ – электрофил) в монозамещенных бензола XPh (X – заместитель) – в частности, реакция нитрования – приводят к образованию изомерных *орто*-, *мета*- и *пара*-дизамещенных бензола в соответствии со схемой (1) (для реакции нитрования $E^+ = NO_2^+$).



Для описания активности этих соединений и селективности указанных реакций ранее использовались различные индексы реакционной способности (ИРС) [1] (называемые в настоящее время дескрипторами [2]), такие как самополяризуемость, индекс свободной валентности [1], плотность граничных электронов, заряды на атомах углерода кольца [3], заселенности некоторых орбиталей (обычно p_z) этих атомов (электронная плотность на граничной орбитали) или спиновая плотность [4] в приближении изолированной молекулы (называемом также статическим приближением) [5], а также относительные энергии образования интермедиатов (σ -комплексов) в приближении локализации (приближении реагирующей молекулы) [6]. Эти ИРС представляют собой характеристики электронного распределения и энергии реагирующей системы или интермедиата, которые коррелируют с экспериментальными данными о реакционной способности, в частности, с относительными константами скоростей [5].

Однако как приближение изолированной молекулы, так и приближение локализации и им подобные характеризуют свойства либо начального, либо конечного состояний. Для двухстадийных

реакций электрофильного замещения конечным можно считать σ -комплекс, поскольку вторая стадия – отрыв протона – осуществляется как правило достаточно быстро. Переходное состояние этих реакций не совпадает по структуре ни с начальным, ни с конечным состоянием, представляя собой спектр структур от π - до σ -комплексов [7], поэтому справедливой кажется мысль, высказанная достаточно давно [1], о том, что способность этих индексов коррелировать с экспериментальными данными вовсе не зависит от того, насколько хорошо они отражают свойства переходного состояния.

Развитие теоретических основ квантовой химии привело к созданию теории DFT [8], на которой основаны представления о динамических ИРС, учитывающих процесс преобразования субстрата в продукт или интермедиат. В частности, теоретические основы расчета функции Фукуи (ФФ) предполагают учет того факта, что при электрофильной атаке ароматический субстрат становится катионоподобным (в предельном случае катион-радикалом в соответствии с теорией одно-электронного переноса [9]), поскольку электрофил вытягивает на себя электронную плотность (частично или полностью) с реакционного центра (центров в случае параллельной атаки на *орто*-, *мета*- или *пара*-положения или π -связывания по Коптюгу [10], т.е. атаки на связи $C_{ипсо}-C_{орто}$, $C_{орто}-C_{мета}$ или $C_{мета}-C_{пара}$). Поэтому данный ИРС лишен основного недостатка классического индекса – заряда на реакционном центре – поскольку величина заряда является статическим параметром [11]. Для реакции иодирования ФФ использованы только как вспомогательный параметр при опре-

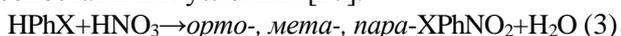
делении электрофильности, с помощью которой описана селективность иодирования одного субстрата [12]. Для остальных реакций известны единичные случаи применения ФФ при анализе ароматической реакционной способности на примерах бензоилирования и ацетилирования [13] на теоретическом уровне при сопоставлении с экспериментом только данных по относительной реакционной способности и при крайне неудачной модели σ -комплекса, сольватированного в кислой среде гидроксил-анионом. Электрофильная передача протона описана в рамках представлений о молекулярных дескрипторах, среди которых – ФФ, жесткость и электрофильность [14]. Аналогичный анализ для реакции нитрования ранее не проводился.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ФФ для реакций электрофильного замещения рассчитывается по разности электронной плотности на реакционном центре в начальном (нейтральном) и конечном (идеализированном катион-радикальном для электрофильного ароматического замещения) состояниях, однако использование метода конечных разностей позволяет перейти от электронной плотности на реакционных центрах (в данном случае ароматических атомах углерода кольца замещенных бензола XPh) к величинам зарядов (Q) на этих атомах и определить ее величину (FF) для электрофильной атаки из выражения (2) [15]. Здесь символом k обозначены реакционные центры (*орто*-, *мета*-, *пара*-), а N означает общее число электронов в нейтральной молекуле, равное для катиона соответственно $N-1$.

$$FF = Q(k)(N) - Q(k)(N-1) \quad (2)$$

Расчет зарядов на атомах нейтральных молекул XPh и катионов этих же соединений проведен программным комплексом FireFly v.7.1.G [16] с предварительной полной оптимизацией геометрии без ограничений по типу симметрии на уровне теории DFT. Использован гибридный трехпараметрический обменный функционал Беке в сочетании с корреляционным потенциалом Ли-Янга-Парра (функционал B3LYP) и базисным набором Попла 6-311G**. Оба варианта структур оптимизированы в основном состоянии. Катионы (точнее, катион-радикалы) алкилбензолов рассчитаны в однотерминантном приближении по аналогии с расчетом изомерных катион-радикалов этилтолуолов [18]. В качестве модельной выбрана реакция нитрования ароматических субстратов азотной кислотой в среде серной кислоты (3). Для нее имеются экспериментальные данные, полученные в сопоставимых условиях [17].



Учет влияния среды на распределение зарядов (реакция нитрования протекает в среде серной кислоты) проведен методом РСМ с усредненной диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 90$, так как эксперименты по нитрованию замещенных бензола имеют расхождения по концентрации серной кислоты и температуре вследствие различий в активности субстратов с донорными и акцепторными заместителями. Этот факт учтен при анализе экспериментальных данных (см. ниже).

Анализ заселенностей проведен указанным выше программным комплексом по классической схеме Малликена, а также в рамках теории NBO. Заместители X в субстратах, изомерные составы образующихся нитропродуктов, их относительное количество в логарифмических анаморфозах и величины ФФ приведены в табл. 1. Положение 2 в ароматическом субстрате соответствует атому углерода кольца, в сторону которого скошены несимметричные заместители для структур, соответствующих энергетическому минимуму, как это показано на примере молекулы этилбензоата (рис. 1). Для несимметричных заместителей заряды в положениях 2 и 6, естественно, различны, что требует учета этого явления при коррелировании параметров.

В качестве характеристик позиционной селективности выбраны величины логарифмов относительного количества образующихся изомеров – *орто*-, *мета*- и *пара*- (далее $\lg 2\Pi/O$ и $\lg 2\Pi/M$, где O, M, Π – относительное количество изомеров в смеси продуктов нитрования, %) (табл. 1).

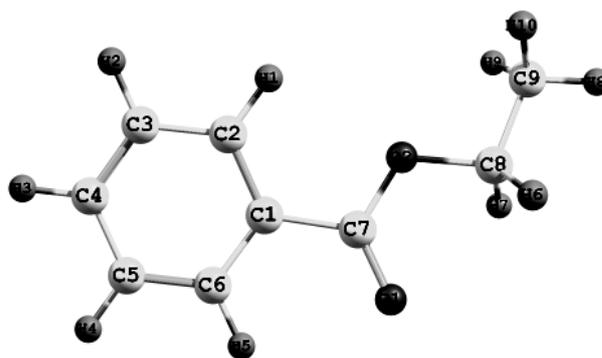


Рис. 1. Структура молекулы этилбензоата с нумерацией атомов (см. также табл. 1)

Fig. 1. Structure of ethylbenzoate with atom numeration (see, also tabl. 1)

Разделение выборки на две группы, соответствующие донорным и акцепторным заместителям, повышает величины коэффициентов корреляции линейных зависимостей между $\lg 2\Pi/O$ и $\lg 2\Pi/M$ и разностью ФФ для соответствующих положений кольца в связи с различием реакционной способности этих групп субстратов. При этом

обнаружено (по выборке для заместителей-электронодоноров), что чем более отрицательно значение ФФ для *мета*-положения, тем выше степень *мета*-замещения, что согласуется с электрофильным характером реакции нитрования и физиче-

ским смыслом ФФ как показателем электронодонорной способности реакционного центра (рис. 2). Для группы субстратов с заместителями-акцепторами наблюдаются аналогичные корреляции.

Таблица 1

Изомерный состав *орто*-, *мета*-, *пара*-NO₂PhX [18] и функции Фукуи (B3LYP/6-311G**) для XPh. Анализ заселенности по схеме Малликена (MPA)

Table 1. The isomeric composition of *ortho*-, *meta*- and *para*-NO₂PhX [18] and Fukui functions (B3LYP/6-311G**) for XPh. Malliken population analysis (MPA)

X	<i>o</i> -, %	<i>m</i> -, %	<i>n</i> -, %	lg 2П/O	lg 2П/M	FF _П - FF _O (2)	FF _П - FF _O (6)	FF _П - FF _M (3)	FF _П - FF _M (5)
CCl ₃	6.8	64.5	28.7	0.926	-0.051	0.015	-0.057	-0.039	-0.01
CHCl ₂	23.3	33.8	42.9	0.566	0.405	0.041	-0.07	0.044	0.032
CH ₂ CN	22	20.7	57.3	0.717	0.743	-0.029	-0.054	-0.047	-0.051
CH ₂ OCH ₃	28.6	18.1	53.3	0.571	0.77	-0.053	0.021	-0.034	-0.041
CH ₂ Cl	32	14	54	0.528	0.887	-0.004	-0.028	-0.056	-0.043
NO ₂	6.4	93.3	0.3	-1.028	-2.192	0.087	0.085	0.051	0.051
CHO	19	72	9	-0.023	-0.023	-0.079	-0.018	-0.038	0.008
COOC ₂ H ₅	24	72	4	-0.477	-0.477	0.084	0.027	0.018	0.065
CN	17	81	2	-0.628	-1.306	-0.047	-0.024	-0.079	-0.078
F	12.4	0	87.6	1.150	-	-0.044	-0.007	-0.056	-0.056
Cl	29.60	0.9	69.5	0.672	2.188	-0.043	-0.043	-0.061	-0.061
Br	36.5	1.2	62.3	0.533	2.016	-0.047	-0.047	-0.048	-0.048
OCH ₃	44	2	54	0.390	1.732	-0.015	-0.061	-0.174	-0.067
CH ₃ ^{*)}	58.4	4.4	37.2	0.105	1.228	-0.036	-0.036	-0.065	-0.065
COOH	18.5	80.2	1.3	-0.852	-1.489	-0.09	0.012	-0.001	0.051
C ₂ H ₅ ^{*)}	45	6.5	48.5	0.334	1.174	-0.043	-0.037	-0.064	-0.07
<i>i</i> -Pr ^{*)}	30	7.7	62.3	0.618	1.209	-0.012	-0.04	-0.096	-0.067
<i>t</i> -Bu ^{*)}	15.8	11.5	72.7	0.964	1.102	-0.036	-0.037	-0.06	-0.046

Примечание: *) Получено в данном исследовании при нитровании алкилбензолов 65 масс% HNO₃ в среде H₂SO₄ (96 масс%) при 50°C. Мольное соотношение XPh:HNO₃:H₂SO₄ = 1:1:40, см. экспериментальную часть.

Note: *) was obtained in given study at nitration of alkylbenzenes with HNO₃ (65 mass%) in H₂SO₄ (85 mass%) at 50°C. Relative molar ratio XPh:HNO₃:H₂SO₄ = 1:1:40. See the experimental part

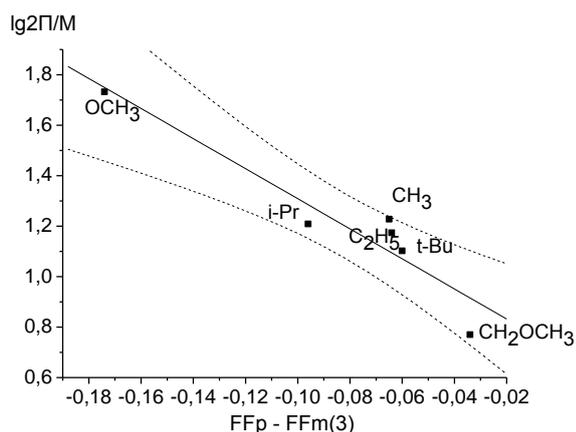


Рис. 2. *Пара*-/*мета*-селективность и функции Фукуи. Выборка для заместителей-доноров (MPA). Коэффициент корреляции R = 0.832. Здесь и далее линии ограничения соответствуют 95%-ному доверительному интервалу

Fig. 2. *Para*-/*meta*-selectivity and Fukui functions. The sample for donor substituents (MPA). Correlation coefficient R = 0.832.

Here and further the limitation lines correspond to 95% confidence interval

Таким образом, различие в электронодонорной способности реакционных центров ароматических соединений (на примере монозамещенных бензола), определяющее селективность реакции нитрования, согласуется и описывается с позиции теории ФФ. Эти данные согласуются с теоретическими представлениями об образовании σ -комплексов как стадии, определяющей скорость реакции в целом, на что указывает отсутствие кинетического изотопного эффекта в реакции нитрования [19], а также с современной теорией химической реактивности, основанной на принципах DFT [20].

Переход от расчета заселенностей по Малликену (MPA) к схеме NPA (NBO) повышает величины коэффициентов указанных корреляций, поскольку MPA достаточно произвольным образом производит разделение зарядов [21], тем более, что заряд на атоме представляет собой параметр, не имеющий квантовохимической основы

[22], хотя и может быть определен расчетными методами, а также по данным рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (из К-эмиссионных спектров) [23]. В частности, *para*-/*ortho*-селективность в этом случае укладывается в корреляцию с коэффициентом 0.944 для акцепторных заместителей (рис. 3). Аналогичная картина наблюдается и для *para*-/*meta*-селективности.

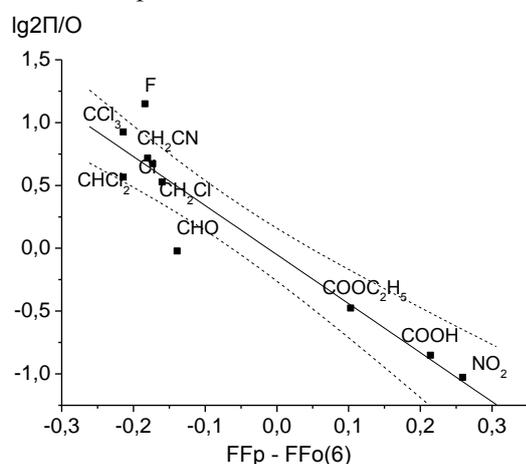


Рис. 3. Корреляция *para*-/*ortho*-селективности и разности ФФ (NBO). R = 0.944. Выборка по заместителям-акцепторам
Fig. 3. The correlation of *para*-/*ortho*-selectivity and difference of Fukui functions. The sample for acceptor substituents (NBO)

При корреляции по *ortho*-положению (рис. 3) более удовлетворительные результаты наблюдаются с использованием параметров для положения 6, а не 2, что, вероятно, вызвано меньшими стерическими трудностями замещения в данном случае и косвенно согласуется с предположением об отборе ротамеров в реакциях электрофильного ароматического замещения [24].

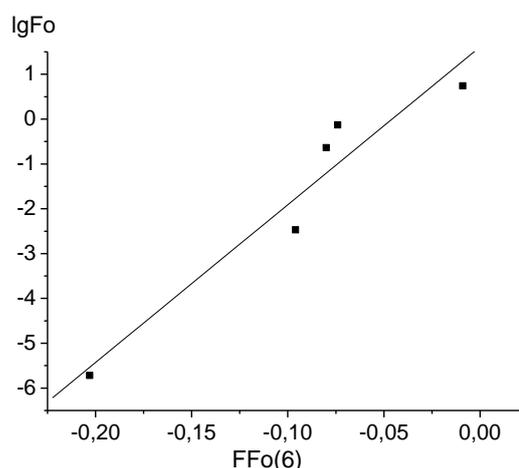


Рис. 4. Корреляция ФПС *ortho*-нитрования X-Ph и ФФ по положению 6. R = 0.963
Fig. 4. Correlation between partial rates factors of *ortho*-nitration and Fukui functions on position 6. R = 0.963

В связи с возможностью накопления ошибок при расчете двух разностей (с одной стороны, например $[\lg 2\Pi - \lg O]$, с другой - $[FFp - FFo]$) более корректно сопоставить факторы парциальных скоростей (ФПС) и величины ФФ для отдельных положений ароматического кольца (табл. 2). В этом случае используется только разность зарядов на реакционном центре при расчете ФФ, а разность селективностей - нет. Действительно, зависимости между указанными параметрами имеют достаточно высокие (статистически значимые по Н-критерию [25]) коэффициенты корреляции (рис. 4), наблюдаемые практически для всех реакционных систем и величин ФФ.

Таблица 2

Функции Фукуи (FF, NBO) и ФПС (F) для XPh. ФПС рассчитаны по стандартной методике [18]
Table 2. Fukui functions (FF, NBO) and partial rates factors (F) for XPh. F are determined as [18]

X	FFo(2)	FFo(6)	FFm(3)	FFm(5)	FFp	Fo	Fm	Fp
CH ₂ CN	-0.031	-0.08	-0.079	-0.024	-0.26	0.231	0.217	1.203
CH ₂ OCH ₃	-0.091	-0.009	-0.002	-0.053	-0.176	5.5341	3.502	20.63
CH ₂ Cl	-0.019	-0.074	-0.065	-0.012	-0.234	0.74304	0.305	2.225
NO ₂	-0.202	-0.203	-0.205	-0.204	0.056	1.92E-06	0.000028	1.8E-07
COOC ₂ H ₅	-0.253	-0.096	-0.105	-0.273	0.007	0.0033	0.008	0.0008
CH ₂ NO ₂						0.0799	0.191	0.178

Увеличение алгебраического значения ФФ приводит к увеличению соответствующего ФПС, соответствующее по физическому смыслу явлению увеличения активности соответствующего положения в замещенном бензоле XPh при увеличении его электронодонорной способности. Такая

картина наблюдается в диапазоне изменения ФПС примерно на 5-6 порядков, представляя собой закономерность, а не артефакт (табл. 3).

Однако при корреляциях относительной активности *para*-положений в виде ФПС на величины ФФ наблюдается картина, прямо противо-

положительная вышеуказанной - тренд изменения ФПС при увеличении ФФ не положителен, как это наблюдалось ранее, а отрицателен (табл. 3), соответствующая падению величины ФПС *para*-замещения примерно на 8 порядков при увеличении ФФ для *para*-положения. Вероятно, это связано с различием в жесткости *ortho*- и *para*-реакционных центров. Известно, что высокие (по модулю) значения ФФ соответствуют взаимодействиям «мягкий-

мягкий», а низкие – взаимодействиям «жесткий-жесткий» [26]. Поскольку *ortho*-положение более жесткое по сравнению с *para*-положением [27], а нитроний-катион представляет собой жесткий электрофил, то наблюдаемые зависимости симбатны для *ortho*- и *meta*-замещения и антибатны для *para*-замещения. Это согласуется с некоторыми литературными данными [28].

Таблица 3

Статистический анализ линейных зависимостей ($Y = A + B \cdot X$) субстратной и позиционной селективностей (Y) и соответствующих ФФ (X) для реакции нитрования XPh азотной кислотой в среде серной кислоты
Table 3. Statistical analysis of linear relationships ($Y = A + B \cdot X$) between substrate and positional selectivities and Fukui functions for XPh nitration reaction with nitric acid in media of sulphuric acid.

X	Y	Выборка	Схема расчета	A±sA	B±sB	R	SD	N	P	NSD, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
FFp -FFm(3)	lg2П/М	Доноры	МРА	0.71 ± 0.097	-5.96 ± 1.03	-0.945	0.112	6	0.004	11.6
FFp -FFm(5)	lg2П/М	Доноры	МРА	0.193 ± 0.55	-17.01 ± 9.04	-0.685	0.252	6	0.133	26.2
FFp -FFm(5)	lg2П/М	Общая	NBO	-0.005 ± 0.24	-5.551 ± 1.30	-0.803	0.789	12	0.0016	18.0
FFp -FFm(5)	lg2П/М	акцеп.	NBO	-0.09 ± 0.29	-5.14 ± 1.57	-0.778	0.875	9	0.014	20.0
FFp -FFo(2)	lg2П/О	Общая	МРА	0.031 ± 0.14	-10.89 ± 3.12	-0.657	0.495	18	0.003	22.7
FFp -FFo(6)	lg2П/О	акцеп.	МРА	-0.06 ± 0.16	-12.71 ± 3.62	-0.743	0.521	12	0.006	23.9
FFp -FFo(6)	lg2П/О	общая	МРА	0.03 ± 0.14	-10.89 ± 3.12	-0.657	0.495	18	0.003	22.7
FFp -FFm(3)	lg2П/М	акцеп.	NBO	-0.32 ± 0.24	-5.64 ± 1.21	-0.869	0.687	9	0.002	15.7
FFp -FFm(3)	lg2П/М	доноры	NBO	-0.97 ± 0.99	-10.27 ± 4.68	-0.785	0.247	5	0.116	25.7
FFo(2)	lgFo	общая	NBO	0.43 ± 1.52	17.42 ± 10.03	0.707	2.09	5	0.181	32.4
FFo(2)	lgFo	Общая	МРА	9.83 ± 3.72	45.4 ± 36.83	0.875	1.431	5	0.052	22.2
FFm(3)	lgFm	Общая	NBO	0.93 ± 0.31	26.16 ± 2.72	0.984	0.403	5	0.002	7.9
FFm(3)	lgFm	Общая	МРА	1.86 ± 1.98	42.17 ± 23.54	0.718	1.580	5	0.171	31.0
FFm(5)	lgFm	Общая	NBO	-0.09 ± 1.04	12.02 ± 6.69	0.719	1.578	5	0.171	31.0
FFm(5)	lgFm	Общая	МРА	3.73 ± 1.52	75.85 ± 21.24	0.899	0.992	5	0.038	19.5
FFo(6)	lgFo	Общая	NBO	1.61 ± 0.63	35.18 ± 5.67	0.963	0.796	5	0.0084	12.3
FFo(6)	lgFo	Общая	МРА	1.73 ± 1.25	42.72 ± 13.59	0.875	1.428	5	0.052	22.1
FFp	lgFp	Общая	NBO	-4.13 ± 1.02	-20.73 ± 5.76	-0.901	1.658	5	0.036	20.6
FFp	lgFp	Общая	МРА	-7.22 ± 3.49	-68.13 ± 39.74	-0.703	2.717	5	0.185	33.7

Примечание: Нормированное стандартное отклонение NSD = SD·100/ΔY, где ΔY – интервал изменения ординаты. R – коэффициент линейной корреляции, SD – стандартное отклонение, N- число точек в корреляции, P - степень риска
Note: Normalized standard deviation NSD =SD·100/ΔY, where ΔY is an interval of ordinate change. K is correlation coefficient, SD is standard deviation, N is number of experimental points, P is degree of risk

Таким образом, наблюдаемые зависимости показывают, что функции Фукуи, определенные квантовохимически на основе теории функционала плотности, адекватно описывают позиционную селективность реакции нитрования ароматических соединений азотной кислотой в среде серной кислоты, несмотря на некоторые различия в условиях эксперимента вследствие различия в реакционной способности при достаточно широком диапазоне изменения этой величины. Известно, в частности, что нитробензол отличается от бензола по относительной реакционной способности примерно на шесть порядков, однако данные для него (табл. 1, 2 и рис. 3, 4, 6) вполне укладываются в общие зависимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция нитрования монозамещенных бензола азотной кислотой протекает в соответствии со схемой (4)



В двухколенный реактор с общим выходом на обратный холодильник помещают навески растворителя, органического соединения и стандартного вещества (бензола) (в одно колено) и реагента (в другое), и после термостатирования в течение 10 минут смешивают содержимое колена. Реакция проводится в течение 2 часов, после чего реакционную массу разлагают льдом, разбавляют водой и экстрагируют продукты нитрования CCl₄. Изомерный состав и относительная реакционная

способность алкилбензолов (для расчета парциальных факторов скоростей по стандартной методике [17]) определены методом ГЖХ. Условия анализа: прибор ЛХМ-80, модель 6, колонка 2000x3 мм, неподвижная жидкая фаза полинитрилсилоксан ХЕ-60, 5% от массы носителя (хезасорб N-AW-HMDS, 0.20-0.25 мм), газ-носитель H₂, 30 мл/мин, детектор ионизационно-пламенный, питание и формирование пламени осуществлялось потоком воздуха. Температура термостата колонок для изомерных Me-, Et-, i-Pr, t-BuPhNO₂ 140, 145, 150 и 155°C соответственно.

Расчет по схеме NPA (NBO) проведен вычислительным комплексом NBO 3.1 [29].

ВЫВОДЫ

Корреляционный анализ *para*-/*meta*- и *para*-/*ortho*-селективностей и соответствующих значений разностей функций Фукуи, а также линейные соотношения между функциями Фукуи и соответствующими факторами парциальных скоростей изомерного замещения при нитровании монозамещенных бензола в серной кислоте показывает, что относительное распределение изомеров, определяемое электронодонорными возможностями соответствующих атомов углерода кольца, адекватно отражается функцией Фукуи как динамическим индексом реакционной способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Базилевский Л.М.** Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М.: Химия. 1969. 304 с.;
Bazilevskiy L.M. Method of molecular orbits and reactivity of organic molecules. M.: Khimiya. 1969. 304 p. (in Russian).
2. **Katritzky A.R., Petrukhin R., Tatham D., Basak S., Benfenati E., Karelson M., Maran U.** // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2001. V. 41. N 3. P. 679 – 685.
3. **Кочетова Л.Б., Клюев М.В.** // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 6. С. 25 – 30;
Kochetova L.B., Klyuev M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 6. P. 25-30 (in Russian).
4. **Эпиотис Н.** Структурная теория органической химии. М.: Мир. 1981. 330 с.;
Epiotis N. Structural theory of organic chemistry. M.: Mir. 1978. 320 p. (in Russian).
5. **Волкова Т.Г., Клюев М.В., Магдалинова Н.А.** // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 3-10;
Volkova T.G., Klyuev M.V., Magdalinova N.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 3-10 (in Russian).
6. **Крылов Е.Н., Жирова Н.А.** // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 1. С. 10-15;
Krylov E.N., Zhirova N.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 1. P. 10-15 (in Russian).
7. **Reed C.A., Kim K.-C., Stoyanov E.S., Stasko D., Tham F.S., Mueller L.J., Boyd P.D.W.** // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. N 7. P. 1796 – 1804.
8. **Pearson R.G.** Chemical hardness. Weinheim: Wiley-VCH. 1997. 198 p.
9. **Gwaltney S.R., Rosokha S.V., Head-Gordon M., Kochi J.K.** // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. N 11. P. 3273-3283.
10. **Коптюг В.А.** Аренеониевые ионы. Строение и реакционная способность. Новосибирск: Наука. 1983. 272 с.;
Koptyug V.A. Areneoniene ions. Structure and reactivity. Novosibirsk : Nauka. 1983. 272 p. (in Russian).
11. **Травень В.Ф.** Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия. 1989. 384 с.;
Traven V.F. Electron structure and properties of organic molecules. M.: Khimiya. 1989. 384 p. (in Russian).
12. **Функ А.А.** Теоретическое и экспериментальное исследование процессов иодирования и деиодирования ароматических соединений. Автореф. дисс...к.х.н. Томск. ТПУ. 2008. 19 с.;
Funk A.A. Theoretical and experimental study of iodating and de iodating aromatic compounds. Extended abstract of dissertation for candidate of chemical science. Tomsk. TPU/ 2008. 19 p. (in Russian).
13. **Chattaraj P.K., Darkar U., Roy D.R.** // Chem. Rev. 2006. V. 106. N 6. P. 2065 – 2091.
14. **Gupta K., Giri S., Chattaraj P.K.** A DFT study of acidity of ortho- and para-substituted aromatic acids using molecular descriptors. // Report on Workshop Symposium for Theoretical Chemistry. Large, non-biological Systems. Saarbrücken: Wiley-VCH. 2007. P.23 – 24.
15. **Senthikumar L., Kolandaivel P.** // Mol. Phys. 2005. V. 103. N 4. P. 547 – 556.
16. **Granovsky Alex A., FireFly ver. 7.1.G.** <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
17. **Днепровский А.С., Темникова Т.И.** Теоретические основы органической химии. Л.: Химия. 1991. 560 с.;
Dneprovskiy A.S., Temnikova T.I. Theoretical bases of organic chemistry. L.: Khimiya. 1991. 560 p. (in Russian).
18. **Гарифзянова Г.Г., Шапов А.Г., Храповский Г.М.** Теоретическое изучение мономолекулярного переноса и отрыва атома водорода в катион-радикалах этилтолуолов. В сб. Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола: Марийский государственный технический университет. 2008. Т. 3. С. 17 – 20;
Garifzyanova G.G., Shamov A.G., Khrapkovskiy G.M. Theoretical study of mono molecular transfer and detachment of hydrogen atom in cation-radicals of ethyltoluenes / In collection Structure and dynamics of molecular system. Yoshkar-Ola: MarSTU. 2008. V. 3. P. 17-20 (in Russian).
19. **Меландер Л., Сондерс У.** Скорости реакций изотопных молекул. М.: Мир. 1983. 344 с.;
Melander L., Saunders W.H. Reaction rates of isotopic molecules. N.-Y. : Wiley and Sons. 1980. 320 p.
20. **Toro-Labbe A.** Theoretical aspects of chemical reactivity. Amsterdam: Elsevier. 2007. 320 p.
21. **Заградник Р., Полак Р.** Основы квантовой химии. М.: Мир. 1979. 504 с.;
Zagradnik R., Polak R. Bases of quantum chemistry. M.: Mir. 1979. 504 p. (in Russian).
22. **Цюликке Л.** Квантовая химия. М.: Мир. 1976. Т. 1. 512 с.;
Zulicke L. Quantenchemie. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. 1973. B.1. 517 s.
23. **Химия органических соединений серы.** Ред. Беленький Л.И. М.: Химия. 1988. 320 с.;
Chemistry of sulfur organic compounds. Ed. Belen'kiy L.I. M.: Khimiya. 1988. 320 p. (in Russian).
24. **Вирзум Л.В.** Селективность реакции бромирования алкилбензолов в бинарных растворителях. Дисс...к.х.н. Иваново: ИвГУ. 2008. 141 с.;

- Virzum L.V.** Selectivity of bromination reactions of alkylbenzenes in binary solvents. Dissertation for candidate of chemical science. Ivanovo: ISU. 2008. 141 p. (in Russian).
25. **Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.** Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа. 1985. 327 с.;
Akhazarova S.L., Kafarov V.V. Methods of experiment optimization in chemical technology. M.: Vysshaya Shkola. 1985. 327 p. (in Russian).
26. **Thanikaivelan P., Padmanabhan J., Subramanian V., Ramasami T.** // Theor. Chem. Acc. 2002. V. 107. N 6. P. 326 – 335.
27. Реакционная способность и пути реакций. Ред. Клопман Г. М.: Мир. 1977. 384 с.;
Chemical reactivity and reaction pathways. Ed. Klopman G. N.-Y.: Wiley and Sons. 1974. 368 p.
28. **Melin J., Aparicio F., Subramanian V., Galvan M., Chattaraj P.K.** // J. Phys. Chem. A 2004. V. 108. N 13. P. 2487–2491.
29. **Glendening E.D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F.A.** NBO Version 3.1. 1995; Chem. Educ. Res. Pract. Eur. 2001. V. 2. N 2. P. 91 – 104.

Кафедра органической и биологической химии

УДК 548.737:547.821

А.Ш. Томуева, Б.Т. Усубалиев*, Д.М. Ганбаров

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КЛАТРАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРЕФТАЛАТОВ МЕДИ(II) И КАДМИЯ(II)

(Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана,
Азербайджанская государственная нефтяная академия)
e-mail: iradam@rambler.ru, BUsubaliyev@inbox.ru

На основе комплексных соединений были синтезированы клатраты $Cu(II)$ и $Cd(II)$ с терефталевой кислотой. Полученные кристаллы были подвергнуты рентгенографическому, ИК-спектроскопическому, дериватографическому, элементному анализу. По результатам анализов установлены химические формулы клатратных соединений $Cu[C_6H_4(COO)_2 \cdot H_2O] \cdot H_2O \cdot 1.5HCOOH$; $Cd[C_6H_4(COO)_2 \cdot H_2O] \cdot H_2O \cdot HCOOH$.

Ключевые слова: комплексные соединения, терефталаты, синтез, медь, кадмий

Структурные исследования комплексов переходных металлов с одноосновными ароматическими карбоновыми кислотами и получение на их основе клатратных соединений [1–6] показали, что последние образуют комплексы только с димерной и полимерной структурами [6–9]. Было установлено, что структуры клатратов определяются природой «гостевых» молекул (спирты, вода, ароматические кислоты, муравьиная и уксусная кислоты и т. д.).

Нами [10] показана возможность получения клатратных соединений некоторых переходных металлов с многоосновными ароматическими карбоновыми кислотами на основе комплексов металлов с пирометиловой, фталевой и терефталевой кислотами [11–13]. При образовании этих клатратов в качестве «гостевых» молекул использовали молекулы уксусной кислоты.

Слоистая структура [14–15] терефталатов ряда металлов диктовала возможность использования их в качестве «хозяина» в процессе клатратообразования с участием «гостевых» молекул муравьиной кислоты.

Значительный интерес к терефталатам металлов определяется их возможностью широкого применения в качестве мономеров в реакциях поликонденсации полиалкилтерефталатов, как загустителей смазочных материалов, сшивающих агентов при синтезе карбоксилатных полимеров, активаторов вулканизации при производстве резины, адсорбентов для поглощения N_2 , Ag и Xe, полупроводников, добавок к текстильным волокнам [16] и т.д.

Терефталаты ряда металлов, помимо вышеуказанных практических значений, дают возможность получения соединений с заранее задан-

ной структурой путем выбора подходящих «гостевых» молекул. Такой выбор, в сочетании с исходными комплексами содержит в себе большие возможности практической реализации гипотетических структур клатратов. Поэтому, настоящая работа посвящена получению и структурно-химическому исследованию клатратов на основе комплексов меди (II) и кадмия (II) с терефталевой кислотой.

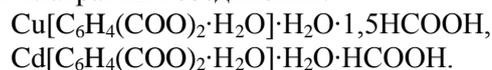
Исходные комплексы Cu(II) и Cd(II) с терефталевой кислотой $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ синтезировали из натриевой соли кислоты. Натриевую соль терефталевой кислоты получали реакцией нейтрализации кислоты гидрокарбонатом натрия при мольном соотношении 1:2 и температуре $\sim 50^\circ\text{C}$, комплексы Cu(II) и Cd(II) были получены взаимодействием соответствующих солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с насыщенным раствором терефталата натрия.

Полученные кристаллы имели следующие составы:



В качестве растворителя в клатрообразовании использовали муравьиную кислоту – HCOOH . Комплексы Cu(II) и Cd(II) растворяли в муравьиной кислоте при температуре $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Осажденные из раствора кристаллы промывали дистиллированной водой и сушили. Кристаллы терефталата Cu(II) имели зелено-голубой цвет, а Cd(II) были прозрачные белые.

Полученные кристаллы были подвергнуты рентгенографическому, элементному, ИК-спектроскопическому и дериватографическому анализам. Результаты позволили установить химические формулы клатратных соединений:



Сравнения рентгенограмм исходных комплексов и полученных на их основе соответствующих клатратных соединений показали индивидуальность конечных продуктов кристаллизации.

Анализ их проводился на установке ДРОН-3,0 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) (таблица).

Таблица

Рентгенографические данные исходных комплексов Cu(II) и Cd(II) с терефталевой кислотой и клатратов на их основе

Table. X-ray data of initial complexes of Cu(II) and Cd(II) with terephthalic acid and clathrates on their base

$\text{Cu}[n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Cu}[n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 1,5\text{HCOOH}$		$\text{Cd}[n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$		$\text{Cd}[n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{HCOOH}$	
$d_1, \text{Å}$	J^0/J_0	$d_1, \text{Å}$	J^0/J_0	$d_1, \text{Å}$	J^0/J_0	$d_1, \text{Å}$	J^0/J_0
15.23	100	9.026	3	6.42	9	13.40	7
12.27	5	8.559	11.2	6.17	8	5.326	46
10.28	5	7.07	3	5.05	6	4.64	100
9.02	10	5.65	9	4.27	5	4.56	46
8.34	80	5.26	9	3.62	72	4.28	84
6.99	40	5.04	14	3.28	15	3.67	18
6.12	35	4.87	34	2.85	100	3.37	28
5.47	5	4.68	73	2.40	20	3.28	14
4.31	8	4.20	100	2.03	20	3.03	7
4.00	7	3.63	7	1.85	21	2.80	14
3.68	10	3.55	10	1.82	46	2.56	28
3.47	15	3.42	6	1.59	13	2.53	21
3.33	5	3.33	17	1.55	13	2.44	14
3.12	3	3.05	3	1.50	13	2.29	21
3.03	5	2.87	14			2.19	14
2.97	3	2.59	38			2.04	35
2.88	5	2.55	8			1.86	7
2.66	3	2.33	11			1.82	90
2.35	3	2.22	20			1.76	21
2.20	3	2.11	50				

ИК спектры образцов получали на спектрометре «Spercord-M80» в области $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ в вазелине в виде суспензии.

Дериватограммы записывали на дериватографе Q-1500Д системы «Паулик-Паулик-Эрдей» (скорость нагревания 10 град/мин. , эталон Al_2O_3).

В ИК спектре конечного продукта – клатрата наблюдаются группы полос поглощения, обусловленные колебаниями карбоксильной группы, которые легко интерпретируются при сравнительном рассмотрении ИК спектров исходного комплекса и клатрата (рис. 1).

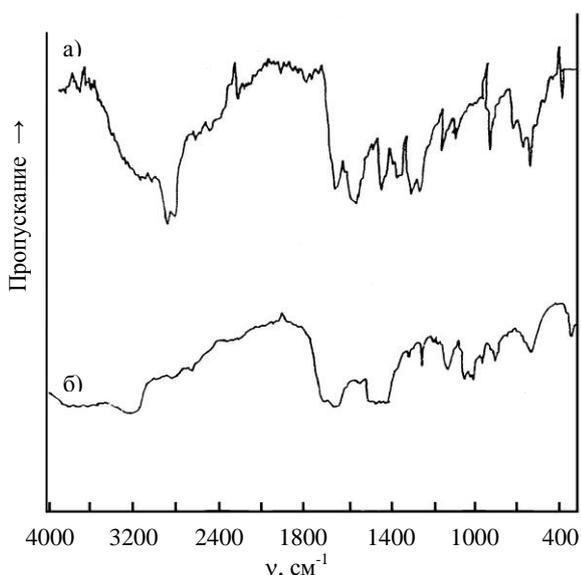


Рис. 1. ИК спектры клатратных соединений. а) ИК спектры соединения – $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$; б) ИК спектры соединения – $\text{Cd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCOOH}$
 Fig. 1. The IR spectra of clathrate compounds. а) IR spectra of compound – $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$; б) IR spectra of compound – $\text{Cd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCOOH}$

Сравнение ИК спектров исходного комплекса Cu(II) и полученного на его основе клатратного соединения показало, что в спектре последнего появляются новые полосы поглощения в области $1700, 1320, 793 \text{ см}^{-1}$, отвечающие асимметричным $\nu(\text{CO})$ и симметричным $\nu(\text{CO})$ валентным колебаниям карбоксильной группы муравьиной кислоты, которая очевидно, некоординирована металлом (рис. 1 а).

Полоса поглощения в области $3600\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ соответствует координационной и кристаллизационной молекулам воды.

Подтверждением такого предложения могут быть данные термографического анализа, так как при нагревании соединения до температуры 165°C , указанные полосы поглощения в ИК спектре исчезают.

Разложение клатратного соединения $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$ происходит в температурном интервале $50\text{--}165^\circ\text{C}$ в две стадии. Эти стадии выявлены двумя четкими эффектами с максимумами при 70 и 120°C и сопровождаются уменьшением массы, соответствующей $1,5$ молекуле муравьиной кислоты. При этих двух стадиях определенная потеря массы составляет $11,2\%$, а вычисленная – $11,56\%$, дериватограмма этого клатрата представлена на рис. 2.

Как видно из дериватограммы, после удаления муравьиной кислоты молекулы воды выделяются в температурном интервале $160\text{--}205^\circ\text{C}$, что сопровождается двумя эндотермическими эф-

фектами с максимумами $165\text{--}205^\circ\text{C}$. При этом общая потеря массы составляет $12,0\%$ от общего веса, что полностью согласуется с вычисленным значением.

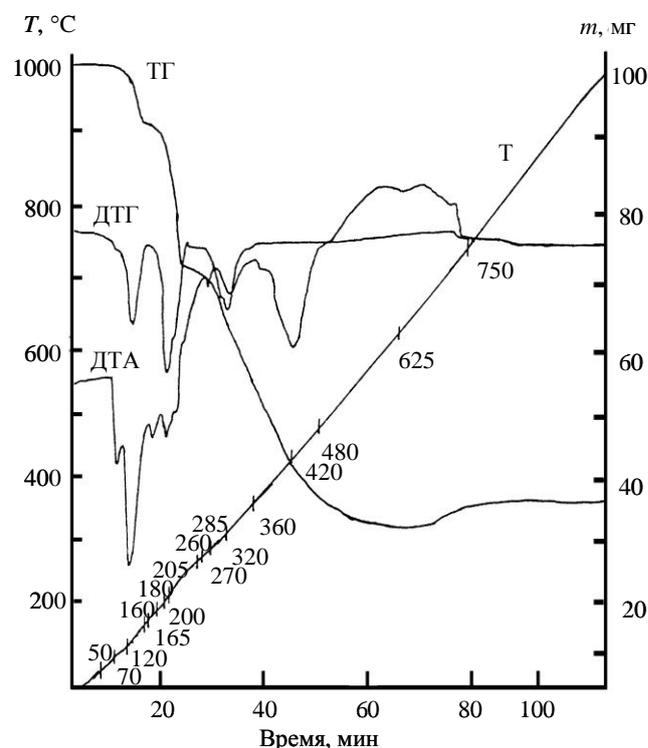


Рис. 2. Термограмма клатратного соединения $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$
 Fig. 2. Thermogram of clathrate compound $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$

Начиная с температуры 205°C , происходит разложение исходного комплекса – «хозяина», удаление и возгорание органической части молекулы происходит в температурном интервале $205\text{--}750^\circ\text{C}$. Эти процессы сопровождаются тремя эндотермическими эффектами с максимумами при $270, 320$ и 420°C в температурных интервалах $260\text{--}285, 285\text{--}360$ и $360\text{--}480^\circ\text{C}$, а экзотермический эффект выявлен в интервале $480\text{--}750^\circ\text{C}$ с максимумом при 625°C .

Рентгенографический анализ продукта термолиты установил, что при температуре 600°C образуется закись меди. При дальнейшем нагревании на дериватограмме на кривой ТГ (рис. 2) наблюдается увеличение массы, которое сопровождается вышеуказанным экзотермическим эффектом. Это свидетельствует об окислении меди(I): $\text{Cu}_2\text{O} \xrightarrow{\text{O}} \text{CuO}$. По данным РФА конечным продуктом термолиты является окись меди(II).

В результате термографического анализа установлено, что общая потеря массы при термолиты составляет $49,5\%$. Это значение для клатрата на $11,2\%$ больше по сравнению с соответствующую

щими данными исходного комплекса меди (II) с терефталевой кислотой. Найденная разница между комплексом и клатратом соответствует потере 1,5 молекулы муравьиной кислоты, а это, в свою очередь, свидетельствует об образовании соединения включения на основе данного комплекса с участием молекулы муравьиной кислоты.

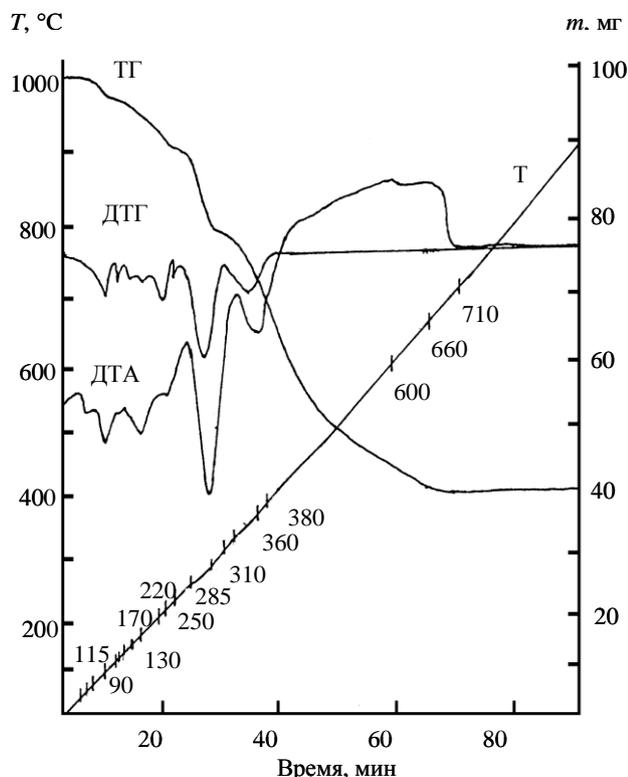


Рис. 3. Термограмма клатратного соединения $\text{Cd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCOOH}$
 Fig. 3. Thermogram of clathrate compound $\text{Cd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCOOH}$

Как видно из дериватограммы (рис. 3), разложение клатратного соединения состава $\text{Cd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCOOH}$ в отличие от клатрата с медью происходит по шестистадийному механизму в температурном интервале 50–250°C. Разложение сопровождается тремя эндоэффектами на кривой ДТА. Однако на кривой ДТГ обнаружено шесть эффектов с максимумами при температурах 90, 115, 140, 170, 220, 235°C. Есть основания считать, что такое стадийное удаление отдельных компонентов клатрата связано с его структурой. Из кривой ТГ видно, что во всех стадиях общая потеря массы составляет 12,0%. Это значение соответствует одной молекуле муравьиной кислоты (вычисленная потеря – 12,2%). Удаление молекул из клатрата характеризуется следующей последовательностью: сначала удаляется муравьиная кислота, а затем молекулы воды. Последние удаляются в температурном интервале

250–340°C, что сопровождается четким глубоким эндоэффектом с максимумом при 310°C. При этом определенная экспериментально потеря массы составляет 14,0%, а вычисленная, соответствующая трем молекулам воды, – 14,3%. После этого эндотермического эффекта начинается разложение исходного комплекса терефталата кадмия в температурном интервале 340–380°C с максимумом при 360°C. Следующим этапом термического процесса является возгорание органической части комплекса, которое происходит в сопровождении широкого экзотермического эффекта в интервале температур 380–710°C. На этом этапе обнаружены два максимума при 600 и 660°C, при этом экспериментально определенная потеря массы составляет 38,4%, а вычисленная – 39,2% от общего веса. Конечным продуктом термолитиза данного клатрата является CdO , который установлен рентгенофазовым анализом.

Вхождение молекул муравьиной кислоты в качестве «гостевых» в состав клатрата с кадмием, также как в случае клатрата с медью, установлено ИК-спектроскопическим методом анализа. Из ИК спектра (рис. 1б) видно, что в отличие от исходного комплекса, в спектре клатрата появляются полосы поглощения в области 1700, 1320 и 793 cm^{-1} , отвечающие асимметричным ν_{CO} и симметричным ν_{CO} валентным колебаниям карбоксильной группы муравьиной кислоты, которые некоординированы атомом металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М., Мовсумов Э.М. и др. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. Вып. 2. С. 397;
 Usubaliev B.T., Ganbarov D.M., Movsumov E.M. et al. // Zhurn. Neorganicheskoiy Khimii. 1992. V. 37. N 2. P. 397 (in Russian).
2. Усубалиев Б.Т., Мусаев Ф.М., Гулиев Ф.И. и др. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. Вып. 4. С. 964;
 Usubaliev B.T., Musaev F.M., Guliev F.I. et al. // Zhurn. Neorganicheskoiy Khimii. 1991. V. 36. N 4. P.964 (in Russian).
3. Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М., Мовсумов Э.М. и др. // Коорд. химия. 1992. Т.18. Вып.12. С. 1167;
 Usubaliev B.T., Ganbarov D.M., Movsumov E.M. et al. // Koord. Khimiya. 1992. V. 18. N 12. P. 1167 (in Russian).
4. Мехтиеv М.С., Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М. // Журн. неорганической химии. 1997, Т.23. Вып.9. С.705;
 Mekhtiev M.S., Usabaliyev B.T., Ganbarov D.M. // Zhurn. Neorganicheskoiy Khimii. 1997. V. 23. N 9. P.705 (in Russian).
5. Усубалиев Б.Т., Гулиев Ф.И., Ганбаров Д.М. // Журн. Структ. химии. 1992. Т. 33. № 6. С. 203;
 Usubaliev B.T., Guliev F.M., Ganbarov D.M. // Zhurn. Strukt. Khimii. 1992. V. 33. N 6. P. 203 (in Russian).
6. Ашурова С.А. Дисс. ... к.х.н. Баку. 2004. 134 с.;
 Ashurova S.A. Dissertation for candidate degree on chemical scienc. Baku. 2004. 134 p. (in Russian).

7. **Амирасланов И.Р., Мусаев Ф.Н., Мамедов Х.С.** // Журн. Структ. химии. 1982. Т. 23. № 2. С. 114; **Amiraslanov I.P., Musaev F.N., Mamedov Kh.S.** // Zhurn. Strukt. Khimii. 1982. V.23. N 2. P.114 (in Russian).
8. **Усубалиев Б.Т., Шпуоин А.Н., Мамедов Х.С.** // Корд. химия. 1982. Т. 8. Вып.11. С.1532; **Usubaliev B.T., Shpuoin A.N., Mamedov Kh.S.** // Koord. Khimiya. 1982. V. 8. N 11. P.1532 (in Russian).
9. **Мовсумов Э.М.** Дисс. ... д.х.н. Ташкент. 1989. 345 с.; **Movsumov E.M.** Dissertation for doctor degree on chemical science. Tashkent. 1989. 345 p. (in Russian).
10. **Ганбаров Д.М., Томуева А.Ш., Ашурова С.А., Усубалиев Б.Т.** // ЖДАН Азерб.Р. 2005; **Ganbarov D.M., Tomueva A.Sh. Ashurova S.A., Usubaliev B.T.** // Zhurn. DAN Azerb. R. 2005.
11. **Ганбаров Д.М., Мамедова С.Р., Томуева А.Ш., Усубалиев Б.Т.** // Уч. записки АНА. 2006. Т. VII. С. 373; **Ganbarov D.M., Mamedova S.R., Tomueva A.Sh., Usubaliev B.T.** // Uch. Zapiski ANA. 2006. V. 7. P. 373
12. **Ганбаров Д.М., Мамедова С.Р., Томуева А.Ш., Усубалиев Б.Т.** // Тез. докл. IV Нац. Кристаллохим. Конф. Москва, Черноголовка; **Ganbarov D.M., Mamedova S.R., Tomueva A.Sh., Usubaliev B.T.** // Theses. Reports of 4 National.Kristalokhim. Konf. Moskva. Chernogolovka (in Russian).
13. **Ганбаров Д.М., Томуева А.Ш., Ашурова С.А., Усубалиев Б.Т.** // Уч. записки АГПУ. 2005. №5. с. 102; **Ganbarov D.M., Tomueva A.Sh. Ashurova S.A., Usubaliev B.T.** // Uch. Zapiski AGPU. 2005. N5. P. 102.
14. **Cobledick R.E., Small R.W.** // Acta Crystallogr. Sect. B. 1972. V.28. N 10. P. 2924.
15. **Smith R.A.** // Acta Crystallogr. Sect. B. 1975. V.31. P. 1773.
16. **Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Ворошилов И.Л.** // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 11. С.1361; **Panasyuk G.P., Azarova L.A., Voroshilov I.L. et.al.** // Neorgan. materialy. 2005. V.41. N 11. P.1361 (in Russian).
17. **Томуева А.Ш., Усубалиев Б.Т., Мамедова С.А., Ашурова С.А., Ганбаров Д.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 3; **Tomueva A.Sh., Usubaliev B.T., Mamedova S.A., Ashurova S.A., Ganbarov D.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 5. P. 3 (in Russian).

УДК 544.723.212

А.А. Яковлева, С.Н. Чыюнг

ВЛИЯНИЕ pH НА АДСОРБЦИЮ ОЛЕАТА НАТРИЯ НА ТАЛЬКЕ ОНОТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

(Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет)
e-mail: ayakov@istu.edu, namoverseas@yahoo.com

Проведено исследование зависимости поглотительной способности талька Онотского месторождения от pH среды. Выявлена роль ионов H^+ и OH^- в разнохарактерном механизме адсорбции олеата натрия из водных растворов на этом адсорбенте.

Ключевые слова: влияние pH, адсорбция, олеат натрия, тальк Онотского месторождения, поверхностное натяжение

ВВЕДЕНИЕ

Для повышения качества тальконов, выпускаемых на базе Онотского месторождения (Иркутская область) и предназначенных для бумагоперерабатывающей промышленности, необходимо всестороннее изучение свойств талька как адсорбента и установление влияния различных факторов на адсорбционную способность водно-тальковых суспензий [1-3].

Минерал тальк – гидратированный силикат магния, уникальные свойства которого определяются пластинчатой формой его частиц. Его элементарную кристаллическую решетку образует слой гидроксида магния, обрамленный двумя слоями неполярных кремнекислородных тетраэдров. Низкая поверхностная энергия листовидных

частиц талька делает его привлекательным вспомогательным материалом для адсорбционной пассивации различных примесей в бумажной массе. Липкие включения и смола прилипают к тальку, что и обуславливает его роль эффективного адсорбента [4].

Известно, что реальная структурная формула природного талька в образцах из различных мест и различного происхождения характеризуется широкими вариациями замещающих ионов. По химическому составу (по чистоте) тальк Онотского месторождения стоит на одном из первых мест среди руд известных мировых месторождений [5].

Если известны только минеральный, химический и гранулометрический составы, то этой информации недостаточно, чтобы сделать правиль-

ный выбор марки талька для борьбы со смоляными и липкими примесями. Для этого требуются более подробные данные о поглотительной способности талька [6–8]. Цель работы – изучение влияния кислотности среды на адсорбцию олеата натрия на тальке Онотского месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали тальк Онотского месторождения марки ММ-20. Удельная поверхность этой марки, определенная Д.А. Тарасовым, составляет $6,6 \text{ м}^2/\text{г}$ [2].

Перед опытами по адсорбции тальк предварительно высушивали, чтобы вода, адсорбирующаяся из воздуха, испарилась. Опыты проводили при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

Готовили растворы олеата натрия разных концентраций (табл. 1).

Таблица 1

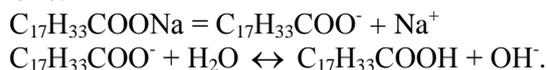
рН исходных растворов олеата натрия разных концентраций

Table 1. pH of initial solutions of sodium oleate of different concentrations

C, M	pH	C, M	pH
0,000625	6,34	0,01	7,44
0,00125	6,59	0,02	7,5
0,0025	6,85	0,04	7,41
0,005	7,14	0,08	7,22

рН рабочих растворов олеата натрия контролировали кислотой HCl (0,1M или 1M для быстрого регулирования рН системы) или основанием NaOH (0,1M, 1M). С помощью микродозаторов кислоту или щелочь добавляли в рабочие растворы олеата натрия, доводя их рН до постоянного значения. рН системы измеряли рН-метром рН-410 с точностью $\pm 0,01$. Связывая уменьшение рН в ходе адсорбции с механизмом процесса, при анализе результатов считали исходное соотношение ионов H^+ и OH^+ основным аргументом.

Известно, что олеат натрия является солью сильного основания и слабой олеиновой кислоты, поэтому в водном растворе подвергается гидролизу по схеме:



Из табл. 1. видно, что рН увеличивается с повышением концентрации олеата натрия вплоть до значений $0,01 \div 0,02 \text{ M}$. Для растворов более высоких концентраций, в которых ионная сила существенна, рН растворов снижается, что связано с уменьшением активности ионов, в том числе OH^- . Были проведены 4 серии опытов: серия 1 – при рН 5, серия 2 – при рН 7, серия 3 – при рН 9, серия 4 – при свободном рН (без добавления ки-

слоты или щелочи для корректировки и поддержания рН).

Адсорбционные эксперименты проводили следующим образом. Добавляли 10 г талька в 100 мл растворов ПАВ и хорошо перемешивали во встряхивателе «Water bath shaker Elpan – 357» (амплитуда – 5, скорость – $100 \div 150 \text{ об./мин.}$) в течение 8 часов до наступления равновесия, когда адсорбция ПАВ на тальке достигает предела. Оставляли систему на 3 дня, чтобы частицы талька с адсорбированными молекулами ПАВ полностью осели на дно колбы, и надосадочная жидкость становилась прозрачной. Эту жидкость отбирали для определения поверхностного натяжения в растворах (рис. 1).

Величину адсорбции ПАВ на поверхности талька Γ рассчитывали по разности исходной $C_{исх}$ и равновесной $C_{равн}$ концентраций [9]:

$$\Gamma = \frac{C_{исх} - C_{равн}}{m} V,$$

где m – навеска адсорбента, V – объем раствора, из которого идет адсорбция.

Для нахождения равновесной концентрации олеата натрия на основе измерений поверхностного натяжения растворов после адсорбции строили совместно на одном графике две изотермы поверхностного натяжения (рис. 2). В исходных растворах олеата натрия поверхностное натяжение определяли предварительно.

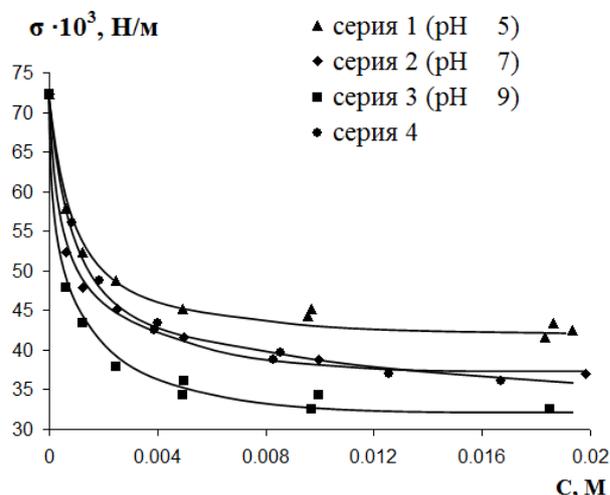


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения растворов олеата натрия в разных сериях

Fig. 1. The surface tension isotherms of sodium oleate solutions in different series

Изотермы поверхностного натяжения олеата натрия (рис. 1) свидетельствуют о его зависимости от рН растворов. По ним определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)

олеата натрия в растворах при pH 5, 7, 9; она составляет 0,0016 М; 0,0014 М; 0,0014 М соответственно.

Исходный раствор олеата натрия имеет среду, близкую к нейтральной (в сериях 2 и 4 изотермы практически совпадают).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 для примера показано соотношение изотерм поверхностного натяжения для исходного раствора и раствора после адсорбции в серии опытов с pH 5.

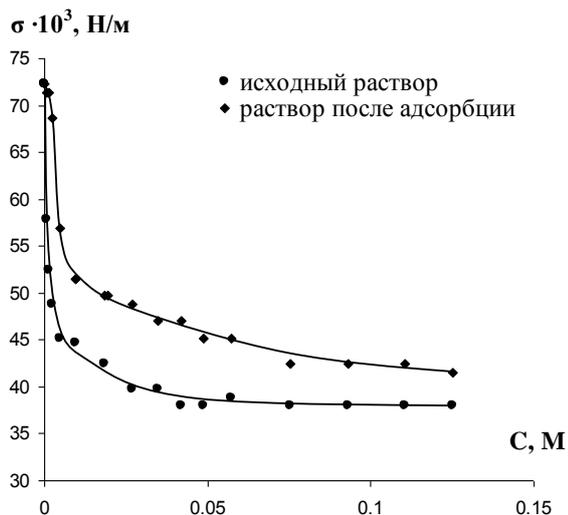


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения исходных и равновесных растворов олеата натрия в серии 1
Fig. 2. Surface tension isotherms of initial and equilibrium solutions of sodium oleate in the series 1

В табл. 2. эти соотношения показаны для всех серий экспериментов.

Таблица 2

Значения равновесных концентраций в различных сериях опытов
Table 2. Equilibrium concentration values in different experimental series

C _{равн} , М	C _{исх} , М			
	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4
0,00009	0,0025	0,0013	0,0004	0,0004
0,00057	0,0042	0,0042	0,0035	0,0033
0,00117	0,0067	0,0064	0,0054	0,0052
0,0021	0,013	0,0095	0,0064	0,0076
0,0027	0,017	0,0113	0,0070	0,0077
0,0033	0,022	0,0125	0,0078	0,0090
0,0036	0,029	0,0136	0,0082	0,0093
0,0042	0,037	0,0139	0,0092	0,0099
0,0051	0,045	0,0157	0,0100	0,0109
0,0063	0,055	0,0173	0,0116	0,0120
0,0084	0,065	0,0194	0,0139	0,0142
0,0126	0,081	-	0,0182	0,0184
0,0168	0,104	-	-	-

На рис. 3 показаны совместно изотермы адсорбции олеата натрия на тальке при разных pH.

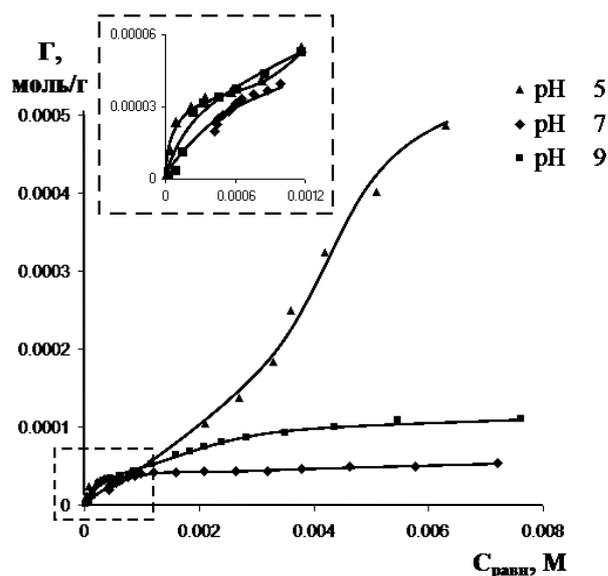


Рис. 3. Изотермы адсорбции олеата натрия на тальке при разных pH
Fig. 3. The sodium oleate adsorption isotherms onto talc at different pH

Область графика, ограниченная контурной линией, увеличена для того, чтобы четче показать начальные участки изотерм адсорбции. Особенно необходимо это для изотермы при pH 5, т.к. по исходному рисунку характер двух других изотерм однозначен.

Изучая адсорбцию олеата натрия на тальке в сериях 2 и 4, не наблюдали каких-то особенных отличий, изотермы адсорбции в этих случаях имеют L-форму, характеризующуюся длинным постоянным плато, что по классификации Гильса предполагает физическую природу адсорбции, обусловленную действием ван-дер-ваальсовых сил [10]. При этом предельная величина адсорбции составляет $5,5 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Исходя из известной удельной поверхности талька ММ-20 с учетом размеров посадочной площадки молекулы олеата натрия ($0,216 \text{ нм}^2$ [11]), полученное значение предельной адсорбции подтверждает однослойное расположение молекул на поверхности. Появление в объеме раствора мицелл олеата натрия при этом не сказывается на молекулярной адсорбции этого ПАВ на тальке.

Сложный характер имеет изотерма в среде с pH 5 (серия 1).

Из вкладки рис. 3 видно, что адсорбция в диапазоне низких концентраций идет по мономолекулярному механизму, когда $C_{\text{исх}}$ не превышает 0,005 М (или $C_{\text{равн}} < 0,0008 \text{ М}$). При $C_{\text{исх}} > 0,005 \text{ М}$ и до 0,01 М величина адсорбции заметно увеличивается, что может свидетельствовать о полимолекулярной адсорбции.

Таблица 4

Описание адсорбции олеата натрия на тальке при pH 9
 Table 4. Description of adsorption of sodium oleate onto talc at pH 9

$C_{исх}, M$	$C_{равн}, M$	Мицеллы в равновесном растворе	Механизм
$< 0,007$	$< KKM$	нет	мономолекулярный
$> 0,007$	$> KKM$	есть	бимолекулярный

кулярной адсорбции, но скорее о мицеллярной адсорбции, т.к. концентрация раствора превышает ККМ, равную $1,6 \cdot 10^{-3}$ М. Когда в растворе образуются мицеллы, то они сразу же адсорбируются на тальке, в равновесном растворе олеат натрия находится только в молекулярном виде ($C_{равн} < KKM$). Это значит, что полимолекулярная адсорбция происходит за счет адсорбции мицелл на поверхности талька. Этот вывод подтверждается видом систем: исходные растворы представляют собой бело-мутные, а равновесные – прозрачные жидкости (мицеллы не существуют в равновесном растворе). Все мицеллы олеата натрия адсорбируются на тальке, в равновесном растворе они существуют только тогда, когда исходная концентрация превышает 0,01 М.

При дальнейшем повышении концентрации, когда $C_{исх} > 0,04$ М, величина адсорбции продолжает расти, но угол наклона ветви изотермы адсорбции снижается. Это значит, что скорость адсорбции олеата натрия уменьшается. При этом можно предположить появление диффузного слоя мицелл вокруг поверхности частиц талька.

В концентрированных растворах, где существуют громоздкие мицеллы разных форм, они избирательно адсорбируются на тальке. На основе того, что изотерма адсорбции сильно поднимается вверх, очевидно, что мицеллы больших размеров предпочтительнее адсорбируются на тальке, чем сферические мицеллы (табл. 3).

Таблица 3

Описание адсорбции олеата натрия на тальке при pH 5

Table 3. Description of sodium oleate adsorption onto talc at pH 5

$C_{исх}, M$	$C_{равн}, M$	Мицеллы в равновесном растворе	Механизм
$< 0,005$	$< KKM$	нет	мономолекулярный
$0,005 \div 0,01$		нет	мицеллярный
$0,01 \div 0,04$	$> KKM$	есть	мицеллярный
$> 0,04$		есть	диффузионный

В системах с pH 9 (серия 3) изотерма адсорбции также имеет схожую L-форму, но предельное значение адсорбции возрастает практически вдвое, до $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/г, что дает основание для предположения о бимолекулярной адсорбции. Судя по изотерме, момент перехода от насыщения поверхности талька монослоем молекул олеата натрия к формированию второго слоя совпадает с моментом появления мицелл ($KKM = 0,0014$ М) в равновесном растворе (табл. 4). Этот факт свидетельствует об отсутствии адсорбции мицелл на поверхности талька в щелочной среде.

Стоит заметить, что в области низких концентраций ($C_{исх} < 0,005$ М) адсорбция олеата натрия на тальке при pH 5 и pH 9 соизмерима, при этом ионы H^+ и OH^- приблизительно одинаково влияют на поглотительную способность талька.

Установлено влияние кислотности среды на поглотительную способность талька к олеату натрия. В нейтральной среде и среде без добавления электролитов адсорбция идет по мономолекулярному механизму и предельная величина адсорбции составляет около $5,5 \cdot 10^{-5}$ моль/г. В щелочной среде адсорбция идет по бимолекулярному механизму и предельная величина адсорбции достигает $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/г. В кислой среде механизм адсорбции олеата натрия тальком зависит от концентрации ПАВ: в области низких концентраций имеет место мономолекулярная адсорбция, ионы H^+ и OH^- повышают поглотительную способность талька в соизмеримой степени; при повышении концентрации адсорбция протекает по мицеллярному механизму.

Определены диапазоны протекания мономолекулярной и мицеллярной адсорбции при pH 5. Мономолекулярная адсорбция идет тогда, когда концентрация олеата натрия в растворе не превышает 0,005 М. Изменение формы мицелл ПАВ при больших концентрациях существенно повышает адсорбцию олеата натрия на тальке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев А.В., Твардовский А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 41 - 44;
Zuev A.V., Tvardovskiy A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 41 - 44 (in Russian).
2. Тарасов Д.А. // Лакокрасочная промышленность. 2007. № 6. С. 9-11;
Tarasov D.A. // Lakokrasochnaya promyshlennost. 2007. N 6. P. 9-11 (in Russian).
3. Казакова Е.Н. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2006. №1. С. 7- 11;
Kazakova E.N. // Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye. 2006. N 1. P. 7- 11 (in Russian).
4. Лапин В.В. // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2006. № 4. С. 56-58;
Lapin V.V. // Sellyuloza. Vymaga. Karton. 2006. N 4. P. 56-58 (in Russian).
5. Романович И.Ф. Месторождения талька СССР. М.: Недра. 1973. 224 с.;

- Romanovich I.F.** Talc deposits of USSR. M.: Nedra. 1973. 224 p. (in Russian).
6. **Яковлева А.А., Чыонг Суан Нам** // Вестник ИрГТУ. 2010. Т. 45. № 5. С. 224 – 229;
Yakovleva A.A., Truong Xuan Nam. // Vestnik IrGTU. 2010. V. 45. N 5. P. 224 – 229 (in Russian).
 7. **Яковлева А.А., Бочаров М.А., Во Дай Ту, Труонг Хуан Нам** // Матер. VI межд. научно-техн. конф. Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии. БФФХ - 2010. 2010. Т. 1. Севастополь. С. 228 – 231;
Yakovleva A.A., Bocharova M.A., Vo Dai Tu, Truong Xuan Nam. // Proceedings of VI Int.Sci.-Tech. Conf. Actual Problems of Theor. And Appl. Biophysics, Physics and Chemistry. . BFFK- 2010. Sevastopol. 2010. V. 1. P. 228 – 231 (in Russian).
 8. **Яковлева А.А., Чыонг Суан Нам.** // XIV Всеросс. симп. с участ. иностр. ученых. Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. 2010. Москва-Клязьма. С. 181;
Yakovleva A.A., Truong Xuan Nam. // XIV All Russia Symp. with foreign participation. Actual problems of adsorption theory. Moskva – Klyasma. 2010. P. 181 (in Russian).
 9. **Фролов Ю.Г., Гродский А.С.** Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия. 1986. 216 с.;
Frolov Yu.G., Grodskiy A.S. Laboratory works and tasks on colloidal chemistry. M.: Khimia. 1986. 216 p. (in Russian).
 10. **Парфит Г.Д., Рочестер С.К.** Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир. 1986. 488 с.;
Parfit G.D., Rochester C.H. Adsorption from solutions onto surfaces of solid bodies. M.: Mir. 1986. 488 p. (in Russian).
 11. **Сумм В.Д.** Основы коллоидной химии. М.: Академия. 2007. 240 с.;
Summ V.D. Bases of colloidal chemistry. M.: Akademia. 2007. 240 p. (in Russian).

Кафедра химии

УДК 661.666.23:544.46

И.В. Братков*, Н.Н. Смирнов*, Т.В. Ершова*, Н.Ю. Бейлина**, Т.Ф. Юдина*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,
**ФГУП «НИИГрафит»)
e-mail: yudina@isuct.ru

Исследован процесс окисления графитированного кокса. Установлены зависимости межплоскостных расстояний от времени помола и количества подведенной энергии, определена степень графитации и количество аморфного углерода.

Ключевые слова: механохимическое окисление, графитированный кокс

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что скорость образования межслоевых соединений (МСС) повышается с уменьшением толщины графитовой чешуйки [1]. Повышение дефектности структуры графита, образование трещин между слоями в чешуйках при измельчении способствуют заполнению их внедряющим веществом при образовании МСС. Это в последующем позволит разделить их на отдельные слои, толщина которых снижается с уменьшением ступени внедрения МСС. Толщина чешуйки является одним из основных факторов, определяющих степень внедрения, а после разложения МСС и степень расширения. Чем меньше толщина чешуйки после виброизмельчения, тем меньше этот размер после разложения МСС [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовался графитированный кокс (ГК) марки «Мицубиси», в виде кусков размером 2-3 мм. Для измельчения использовали роliko-кольцевую вибромельницу VM-4 с частотой колебаний 930 мин⁻¹ и энергонапряженностью 5,4 кВт/кг ударно-сдвигового характера нагружения. Время помола исходного ГК составляло 10 мин (обр. 1). Образцы окисленного графитированного кокса (ОГК) подвергали первичному (обр. 2) и повторному помолу в течение 10, 15 и 30 минут (обр. 3, 4, 5, соответственно).

ОГК получали окислением ГК концентрированной H₂SO₄ в присутствии азотсодержащего окислителя (АСО) и азотсодержащего восстановителя (АСВ) в течение 30 мин в соотношении 5 см³ кислоты на 1 г графита по методике [3]. Да-

лее проводилась декантация, промывка осадка водой до pH 5-6 с последующим фильтрованием и сушкой при температуре 80-100°C.

При взаимодействии графита с серной кислотой образуется гидролизованный бисульфат графита, состав которого выражается приближенной формулой C⁺_x(HSO₄)⁻_nH₂SO₄. Строение такого соединения определяется сохранением целостности атомных плоскостей графита и внедрением функциональных групп HSO₄⁻ и молекул H₂SO₄ между этими плоскостями при соответствующем увеличении межплоскостного расстояния [4].

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α излучение). Профили дифракционных максимумов записывали при скорости вращения гониометра 2 градуса в минуту. Межслоевые расстояния определялись по центру тяжести дифракционных линий, а средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) по соотношению Селякова – Шеррера:

$$D_{\text{ОКР}} = \frac{\alpha}{\cos\theta b_s},$$

где α – длина волны излучения (для CuK_α-излучения равная 1,54 Å), θ – угол максимума на дифракционной картине, b_s – уширение профиля образца.

В качестве эталона использовался оксид алюминия.

Степень графитации углеродных материалов рассчитывали по формуле:

$$\gamma = (cM - c)/(cM - cm),$$

где c – период решетки исследуемого углеродного материала, c=2·d₀₀₂; d₀₀₂ – межплоскостное рас-

стояние, соответствующее основной плоскости графита (002); cM – период решетки слабо упорядоченного углеродного материала (6,88 Å); cm – период решетки «цейлонского» графита (6,708 Å).

Степень кристалличности образцов рассчитывали по уравнению:

$$K = (S_0/S_3) \cdot 100\%,$$

где S_0 – интегральная интенсивность образца; S_3 – интегральная интенсивность эталона. В качестве эталона использовали природный малозольный графит марки ГСМ-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма образца исходного углеграфитового материала характеризуется рентгеновскими линиями графита от базовых плоскостей (002), (110) (рис. 1, 2).

Рентгеновские линии от базовых плоскостей графита (002) и (110) не симметричны, на каждой из них наблюдается «наплыв» со стороны меньших углов. Это указывает на наличие в материале менее плотных углеродных фаз. Дифракционные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Дифракционные данные углеграфитовых материалов
Table 1. Diffraction data of carbon-graphite materials

№ п/п	Образец	Плоскость	Угол θ , град	Уширение, рад	d , Å	$D_{окр}$, Å	$\Delta d/d$, %
1	ГК Мицубиси (помол 10 мин)	002	26,28	0,0104	3,388	165,753	1,022
		110	77,28	0,0079	1,234	309,696	0,119
2	ОГК Мицубиси (помол 10 мин)	002	26,14	0,00911	3,406	194,815	1,028
		110	77,19	0,007912	1,235	308,472	0,200
3	ОГК Мицубиси (10 мин + 10 мин)	002	26,03	0,009225	3,419	191,729	0,892
		110	77,14	0,007464	1,235	338,661	0,182
4	ОГК Мицубиси (10 мин + 15 мин)	002	26,04	0,009228	3,418	191,654	0,892
		110	77,15	0,009208	1,235	248,335	0,249
5	ОГК Мицубиси (10 мин + 30 мин)	002	25,91	0,01109	3,436	153,583	1,119
		110	77,19	0,008692	1,235	268,939	0,230

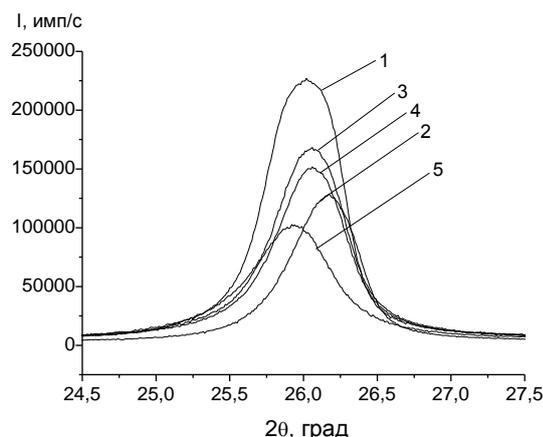


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы образцов (плоскость 002): 1-ГК Мицубиси, размол 10 мин; 2- ОГК Мицубиси, размол 10 мин; 3- ОГК Мицубиси, размол 10 мин+ повторный помол 10 мин; 4- ОГК Мицубиси, размол 10 мин+ повторный помол 15 мин; 5- ОГК Мицубиси, размол 10 мин+ повторный помол 30 мин

Fig. 1. Fragment of the diffraction pattern of the samples (plane 002): 1-GC Mitsubishi, grinding is 10 minutes, 2 - OGC Mitsubishi-shi, grinding is 10 minutes, 3 - OGC Mitsubishi-shi, grinding is 10 min + 10 min re-milling, 4 - OGC Mitsubishi, grinding is 10 min + 15 min re-grinding, 5 - OGC Mitsubishi, grinding is 10 min + 30 min re-grinding

Исходный углеродный материал представляет собой графитированный кокс со степенью графитации 60,5%, содержащий 23% неупорядоченного углерода. Размер областей ОКР (L_c), рассчитанный по уширению основной линии (002), со-

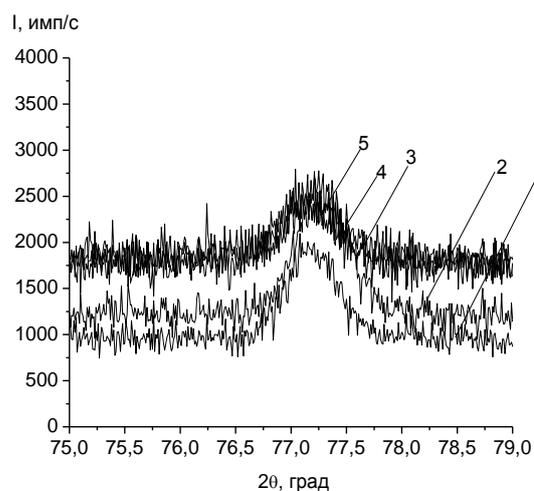


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы (плоскость 110): 1-ГК Мицубиси, размол 10 мин; 2- ОГК Мицубиси, размол 10 мин; 3- ОГК Мицубиси, размол 10 мин+ повторный помол 10 мин; 4- ОГК Мицубиси, размол 10 мин+ повторный помол 15 мин; 5- ОГК Мицубиси, размол 10 мин+ повторный помол 30 мин.

Fig. 2. Fragment of the diffraction pattern (plane 110): 1 - GC Mitsubishi, grinding is 10 minutes, 2 - OGC Mitsubishi, grinding is 10 minutes, 3 - OGC Mitsubishi-shi, grinding is 10 min + 10 min re-milling, 4 - OGC Mitsubishi, grinding is 10 min + 15 min re-grinding, 5 - OGC Mitsubishi, grinding is 10 min + 30 min re-grinding

ставляет 165,75 Å; L_a , рассчитанный по уширению линии (110), равен 309,696 Å. После окисления ГК происходит увеличение межслоевого расстояния d_{002} от 3,388 до 3,406 Å, одновременно с этим про-

исходит значительное увеличение значений L_c с 165,75 до 194,815 Å, что свидетельствует о внедрении молекул серной кислоты в межплоскостное пространство ГК. Последующий помол окисленного кокса приводит к снижению значений L_c до 153,58 Å. Снижение значений $D_{\text{ОКР}}$ может быть вызвано деинтеркаляцией H_2SO_4 . Одновременно происходит увеличение межплоскостного расстояния d_{002} до 3,436 Å, это может свидетельствовать о процессе окисления графитовой матрицы. На рис. 3 изображена зависимость значений межплоскостных расстояний d_{002} от количества подведенной энергии.

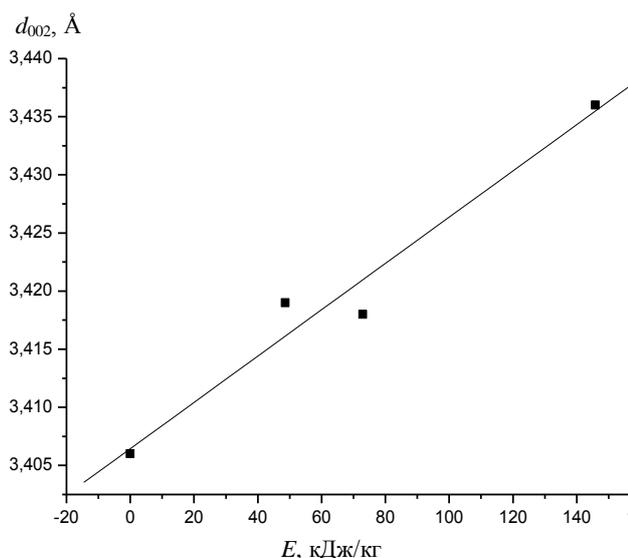


Рис. 3. Зависимость значений d_{002} от количества подведенной энергии

Fig. 3. The dependence of d_{002} values on the inputted energy

Из приведенных зависимостей видно, что с увеличением количества подводимой энергии происходит увеличение межплоскостных расстояний d_{002} , существенного увеличения значений d_{110} не наблюдается. Очевидно, это связано с процессом окисления графитовой матрицы. Одновременно с ростом межплоскостных расстояний наблюдается падение интегральной интенсивности основной дифракционной линии (002). Это также свидетельствует об окислении графитовой матрицы.

В табл. 2 приведены значения степени графитации и кристалличности образцов. Видно, что повторный помол приводит к увеличению количества фазы аморфного углерода с 23% до 62%, связанному с разрушением кристаллической структуры тонкого слоя графита.

При подведении приблизительно 50 кДж/кг энергии к ОГК происходит уменьшение количества фазы аморфного углерода. При дальнейшем

увеличении подведенной энергии до 150 кДж/кг происходит резкое увеличение количества фазы аморфного углерода. Наряду с этим происходит постоянное падение степени графитации ОГК.

Таблица 2

Степень графитации и кристалличности углеграфитовых материалов

Table 2. The degree of graphitization and crystallinity of carbon-graphite materials

№ п/п	Образец	Степень графитации, доля	Степень кристалличности, %
1	ГК Мицубиси (помол 10 мин)	0,605	67.142
2	ОГК Мицубиси (помол 10 мин)	0,395	40.473
3	ОГК Мицубиси (10 мин + 10 мин)	0,244	53.17
4	ОГК Мицубиси (10 мин + 15 мин)	0,236	47.749
5	ОГК Мицубиси (10 мин + 30 мин)	0,047	38.743

ВЫВОДЫ

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы особенности кристаллической структуры исходного и окисленного графитированного кокса марки «Мицубиси». Определено влияние времени помола на параметры кристаллической структуры окисленного кокса. При виброизмельчении окисленного кокса происходит снижение размеров ОКР и увеличение межплоскостного расстояния d_{002} . Одновременно с этим происходит увеличение количества фазы аморфного углерода.

Все это должно позволить получить окисленный кокс с большей степенью окисления. Однако для установления механизма процессов механохимической активации углеродных материалов требуются дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Murdie N., Edwards A.S., Marsh H. // Journal Materials Science. 1985. V. 20. P. 171-181.
2. Фялков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс. 1997. 718 с.; Fialkov A.S. Carbon, interlayer bonds and composites on its base. M.: Aspekt Press. 1997. 718 p. (in Russian).
3. Ершова Т.В., Скурихин А.А., Юдина Т.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 10. С. 87-89; Yershova T.V., Skurikhin A.A., Yudina T.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 10. P. 87-89 (in Russian).
4. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // Science. 2004. V. 306. P. 666-669.

В.В. Кузнецов, С.Ю. Кладити

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ДИОКСИДОМАРГАНЦЕВЫХ АНОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ МОЛИБДЕНА

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

e-mail: gtech@muctr.ru

Исследована селективная способность анодных материалов, содержащих оксиды марганца и молибдена, по отношению к реакции выделения кислорода в хлоридсодержащих средах в интервале рН 2.0 – 8.0. Обсуждены причины селективного поведения диоксидомарганцевых анодов, модифицированных оксидами молибдена, в хлоридсодержащих средах при различных рН. Установлено, что в присутствии бромид-ионов эти аноды теряют селективность в отношении реакции выделения кислорода.

Ключевые слова: анодное поведение, оксидные электродные материалы, селективность

ВВЕДЕНИЕ

Уменьшение нежелательного выделения токсичного хлора на аноде – одна из важных проблем современной прикладной электрохимии. В работах [1-3] было показано, что при анодной поляризации электродов, содержащих оксиды марганца и молибдена, в хлоридсодержащих средах не происходит выделения хлора, а практически единственной анодной реакцией является выделение кислорода. Такие аноды было предложено использовать для опреснения морской воды методом электролиза. В цитируемых работах электролиз проводили в щелочных растворах при $\text{pH} \geq 8.0$; природа селективности указанных материалов не была выявлена. В работе [4] были предложены аноды для селективного выделения кислорода в хлоридсодержащих средах при $\text{pH} 1.0$. Как электродный материал, так и используемые для изготовления электродов подслои характеризовались очень сложным составом: материал электрода включал оксиды марганца, вольфрама, олова, сурьмы и молибдена, а подслои – оксиды иридия, олова и сурьмы. Диоксидомарганцевые аноды, модифицированные оксидом молибдена, гораздо более просты по составу и способу изготовления.

Целью настоящей работы было установление возможности применения MnMoO_x -анодов для селективного выделения кислорода в хлоридсодержащих средах при $\text{pH} 2.0 - 8.0$. Также ставилась задача получения информации о природе селективности этих анодов при различных значениях pH . Учитывая тот факт, что электроды, предложенные в [1-4], предполагается использовать для электролиза морской воды, было интересно проследить влияние Br^- -ионов на процессы, протекающие на аноде.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Активный слой MnMoO_x -электродов наносили анодным электроосаждением на предвари-

тельно подготовленный Ti|IrO_2 -подслой согласно методике, описанной в работе [1]. Применявшийся электролит содержал сульфат марганца, молибдат натрия и серную кислоту. Суммарное время электролиза составляло 1 час, плотность тока 0.06 A/cm^2 . Приготовленные электроды использовали для вольтамперометрических исследований. Рабочая площадь электрода составляла 0.5 cm^2 .

Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными при помощи ионообменной мембраны катодным и анодным пространствами. Потенциал задавали относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. В статье все значения электродных потенциалов пересчитаны относительно стандартного водородного электрода. В качестве вспомогательного электрода использовали сетку платинированного титана. В работе использовали сульфатные растворы с различными значениями pH , в которые дополнительно вводили хлорид-ионы таким образом, чтобы ионная сила оставалась постоянной.

Известно, что процесс выделения кислорода сопровождается существенным подкислением приэлектродного слоя. По этой причине получение надежной кинетической информации о реакции выделения кислорода в нейтральных и слабобокислых средах затруднено. Чтобы уменьшить вклад этого явления, в растворы вводили буферизирующие добавки. При $\text{pH} 5.0 - 8.0$ использовали систему дигидрофосфат – гидрофосфат, а при $\text{pH} 2.0 - 4.0$ систему ортофосфорная кислота – дигидрофосфат ($\text{pH} 2.0 - 4.0$).

Поляризационные кривые были получены в потенциостатических условиях. Электролиз при каждом значении потенциала вели до установления стационарного значения силы тока. За критерий стационарности принимали изменение тока менее, чем на 2% за 1 минуту. При построении поляризационных кривых была учтена омическая

составляющая падения потенциала в растворе, которую дополнительно измеряли по кривым спада потенциала при гальваностатическом включении-выключении ячейки. Выделяющиеся на аноде газы пропускали через раствор иодида калия, выделившийся йод далее титровали стандартным раствором тиосульфата натрия.

Морфологию полученных материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-5300LV фирмы JEOL с приставкой для электроннозондового микроанализа Link (Oxford) с дисперсией по энергиям, позволяющей определять элементный состав с точностью до ± 1 ат. %. Кинетическая энергия первичных электронов составляла 20 кэВ. Информацию о химическом составе снимали с участка поверхности диаметром 1 мкм.

Фазовый состав полученных электродов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгеновские дифрактограммы регистрировали с помощью дифрактометра Дрон-3М с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Для уменьшения вклада флуоресцентного излучения использовали графитовый монохроматор в отраженном пучке. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием электронной картотеки JCPDS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осадки оксидов марганца и молибдена, полученные путем электролиза, содержали в своем составе ~ 17 ат% молибдена, что следует из данных микрорентгеноспектрального анализа (рис. 1). Установлено равномерное распределение

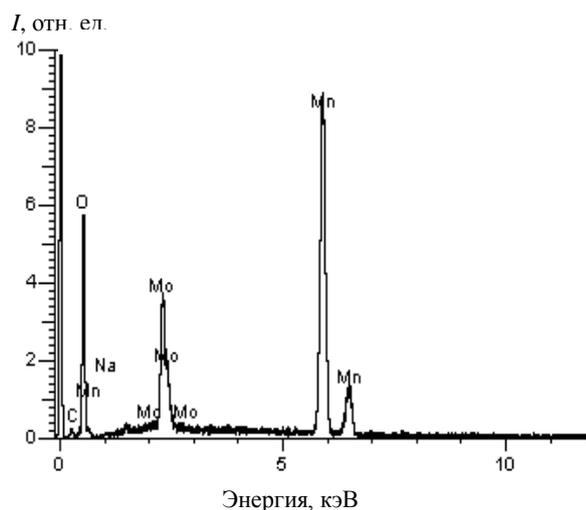


Рис. 1. Элементный состав поверхности MnMoO_x -электрода после нанесения активного слоя. Информация получена методом локального рентгеноспектрального микроанализа
Fig. 1. The elemental composition of MnMoO_x -electrode surface after deposition of active layer. The data were obtained by means of X-ray local microanalysis

молибдена по поверхности электрода. С другой стороны, осадки характеризуются наличием трещин, в которых возможно протекание анодных реакций на диоксиде иридия, что будет лишать анод селективности по отношению к процессу выделения кислорода.

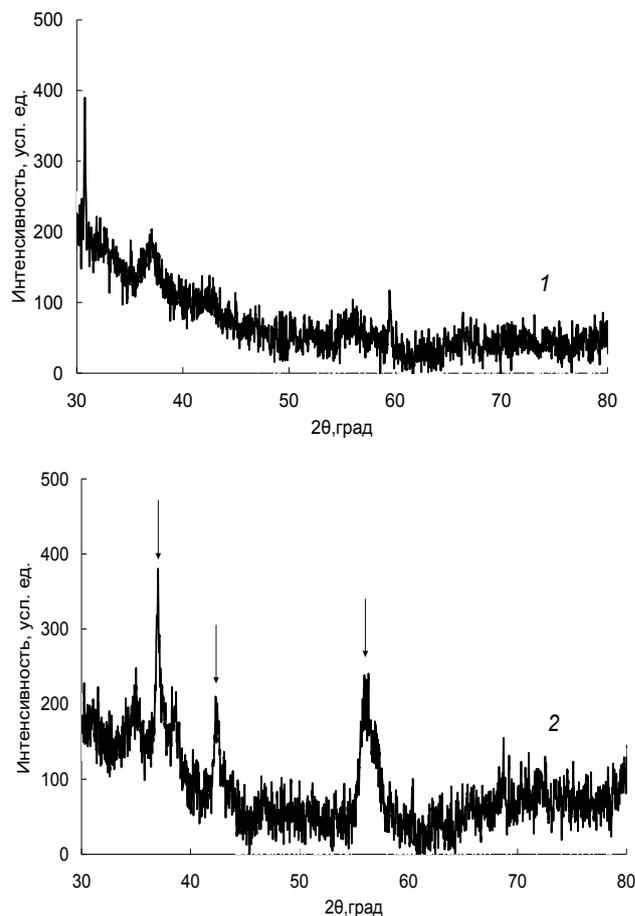


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы: 1 – MnMoO_x -электрода; 2 – MnO_2 -электрода. Стрелками обозначены рефлексы, соответствующие фазе γ - MnO_2

Fig. 2. X-ray patterns: 1 – MnMoO_x -electrode; 2 – MnO_2 -electrode. Arrows denote the reflexes corresponding to γ - MnO_2 phase

Определение фазового состава полученных материалов, проведенное методом рентгенофазового анализа, не позволило выделить сколь угодно существенных рефлексов (рис.2, кр. 1), что может быть связано как с очень небольшим размером областей когерентного рассеяния (ОКР), так и с наличием внутренних напряжений в полученных осадках. Прокаливание образца с целью увеличения размеров ОКР не было целесообразным, поскольку при температуре 350°C происходит фазовый переход γ - $\text{MnO}_2 \rightarrow \beta$ - MnO_2 . Этот результат существенно отличается от приведенного в работе [3], в которой авторам удалось найти фазу γ - MnO_2 . С другой стороны, на дифрактограм-

мах диоксида марганца, осажденного в тех же условиях из раствора, содержащего все компоненты, кроме молибдата натрия, можно обнаружить рефлексы, соответствующие фазе γ - MnO_2 (рис. 2, кр. 2). Таким образом, можно утверждать, что оксиды молибдена, включаясь в состав анодных осадков, выполняют роль аморфизатора.

С целью определения рабочей области pH и концентраций хлорид-ионов, при которых происходит селективное выделение кислорода на полученных электродных материалах, были получены поляризационные кривые при различных pH в интервале 2.0-8.0 и концентрациях хлорида натрия 0-0.5 моль/л. Кроме того, в этих растворах был проведен препаративный электролиз в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.06 A/cm^2 с целью определения количества хлора, образующегося при анодной поляризации исследуемых анодов.

При pH 8.0 введение хлорид-ионов в состав раствора не приводило к сколь-нибудь заметному изменению хода поляризационных кривых (рис. 3).

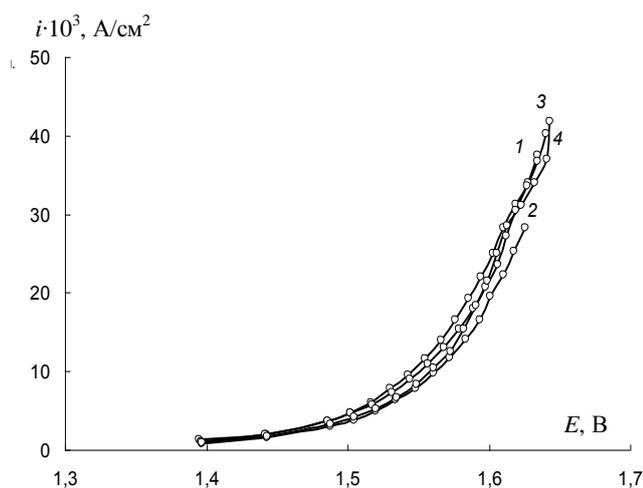


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые (pH 8.0). Концентрация хлорида натрия (моль/л): 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.1, 4 – 0.5

Fig. 3. Anodic polarization curves (pH 8.0). Sodium chloride concentrations (mol/L) are: 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.1, 4 – 0.5

Выделения хлора не было обнаружено ни при одной из исследуемых концентраций хлорида натрия (время электролиза 8 ч), что позволяет сделать вывод о том, что в этих условиях анодный материал селективен по отношению к реакции выделения кислорода, а влияние трещиноватости полученных электродов пренебрежимо мало. По-видимому, применявшийся метод осаждения активного слоя MnMoO_x -анодов приводил к отсутствию сквозных трещин в полученном оксидном покрытии. Независимость хода поляризационных кривых от концентрации хлорид-ионов позволяет

предположить, что Cl^- -ионы практически не адсорбируются на электроде в исследованной области потенциалов, поэтому кинетика выделения кислорода практически не изменяется. Вероятно, это явление связано с тем, что на активных участках поверхности MnMoO_x -анодов происходит образование адсорбированных форм кислорода (например, OH^- и т.д.). При pH 8.0 этот процесс приводит к полному подавлению адсорбции хлорид-ионов на поверхности электрода, которая необходима для выделения газообразного хлора [5-8].

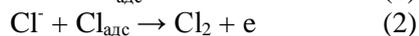
С практической точки зрения, важно исследовать селективность полученных анодов при более низких значениях pH. Это, в частности, позволило бы применять их в качестве нерастворимых в гальванотехнике при электролизе слабых кислотных растворов, содержащих Cl^- -ионы. Знание свойств анодных материалов и характер протекающих на них реакций являются одним из важных этапов при прогнозировании составов растворов, например, для электроосаждения сплавов и поливалентных металлов [9].

При уменьшении pH электролита условия работы MnMoO_x -анодов становятся более жесткими, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, при снижении pH увеличивается положительное значение равновесного потенциала кислородной реакции, следовательно, выделение кислорода становится все менее предпочтительным с термодинамической точки зрения, в то время, как равновесный потенциал хлорной реакции в этом интервале pH от кислотности раствора практически не зависит. Во-вторых, в кислых растворах становится возможным химическое разрушение диоксида марганца с образованием растворимых форм Mn(II) . Экспериментально было найдено, что при pH меньше, чем 1.0 действительно происходит постепенное разрушение полученного электродного материала, что приводит к полной потере селективности анода. По-видимому, этот процесс определяет нижнюю границу допустимых значений pH при использовании MnMoO_x -анодов.

В кислых растворах введение хлорид-ионов в исследуемые растворы влияет на ход поляризационных кривых: наблюдается их смещение в область более положительных потенциалов (рис.4), что отличается от результатов, полученных при pH 8.0. Тем не менее, выделения хлора при pH 2.0 – 5.0 также не было обнаружено при всех исследованных концентрациях хлорида натрия.

Полученные данные можно было бы интерпретировать следующим образом. Согласно литературным данным [5], выделение хлора на большинстве анодных материалов может быть

описано следующей последовательностью элементарных стадий:



причем замедленной может быть любая из этих стадий. Обычно указывается, что в области больших перенапряжений медленной является стадия разряда, а при относительно малых перенапряжениях – стадия электрохимической десорбции. В работах [6-8] предполагается, что процесс выделения хлора на оксидных материалах, таких, как RuO_2 , включает стадию образования на поверхности электрода адсорбированных соединений, в которых хлор формально проявляет положительную степень окисления. В этом случае последовательность стадий после образования адатома хлора (реакция 1) следующая:

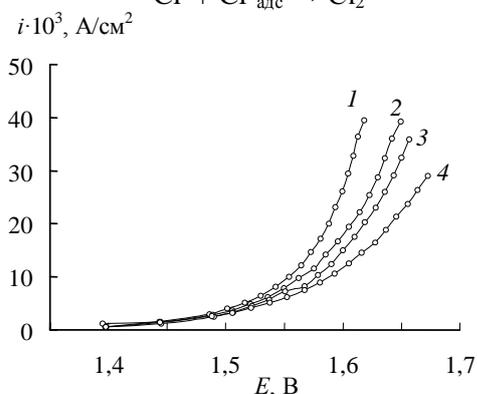
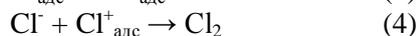
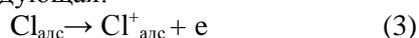


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые (рН 4.0). Концентрация хлорида натрия (моль/л): 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.1, 4 – 0.5
Fig. 4. Anodic polarization curves (pH 4.0). Sodium chloride concentrations (mol/L) are: 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.1, 4 – 0.5

Оба предложенных механизма включают стадию адсорбции атомов хлора на поверхности электрода. Судя по наблюдающейся зависимости хода поляризационных кривых от концентрации хлорид-ионов, в кислых растворах этот процесс действительно происходит. Конкурирующая адсорбция Cl^- -ионов на поверхности оксидных электродов уменьшает количество активных мест на электродной поверхности, потенциально пригодных для процесса электрохимического выделения кислорода. По этой причине скорость выделения кислорода уменьшается (рис. 4). Однако реакции (2) или (4) при этом практически не протекают, что и обеспечивает селективную работу анода в хлоридсодержащих средах по отношению к реакции выделения кислорода. Следует отметить, что природа такой селективности при рН раствора 4.0 иная по сравнению с большими значениями рН, о

чем свидетельствует различное влияние концентрации хлорид-ионов на ход анодных поляризационных кривых. Селективная работа анода в области концентраций хлорида натрия 0 – 0.5 моль/л сохранялась при понижении рН до 2.0, что, в принципе, позволяет расширить существенно область допустимых значений рН для MnMoO_x -анодов.

Кроме хлорид-ионов, в состав морской воды входят также бромид- и иодид-ионы. При использовании MnMoO_x -анодов для электролиза морской воды возможен разряд этих ионов, что, безусловно, следует учитывать в случае рекомендации исследуемых анодов для практического применения. С этой целью были проведены вольтамперометрические исследования при различных концентрациях Br^- -ионов. Оказалось, что уже при относительно небольших концентрациях бромид натрия в электролите происходит смещение поляризационных кривых в сторону менее анодных потенциалов при всех исследованных рН. На аноде происходит заметное выделение брома, что позволяет сделать вывод о том, что в присутствии бромид-ионов предложенный электродный материал теряет селективность по отношению к реакции выделения кислорода. Следовательно, прямое использование MnMoO_x -анодов для процесса электролиза морской воды без ее предварительной подготовки может встретить затруднения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fujimura K., Matsui T., Habazaki H., Kawashima A., Kumagai N., Hashimoto K. // *Electrochim. Acta.* 2000. V. 45. N 14. P. 2297–2303.
2. Fujimura K., Matsui T., Izumiya K., Kumagai N., Akiyama E., Habazaki H., Kawashima A., Asami K., Hashimoto K. // *Materials Science and Engineering A.* 1999. V. 267. N 2. P. 254–259.
3. Fujimura K., Izumiya K., Kawashima A., Akiyama E., Habazaki H., Kumagai N., Hashimoto K. // *J. Appl. Electrochem.* 1999. V. 29. N 6. P. 765–771.
4. Bhattarai J. // *Scientific World.* 2010. V. 8. N 8. P. 39–43.
5. Тарасевич М.Р. *Электрохимия углеродных материалов.* М.: Наука. 1984. 243 с.;
Тарасевич М.Р. *Electrochemistry of carbon materials.* М.: Наука. 1984. 243 p. (in Russian).
6. Krishtalik L.I. // *Electrochim. Acta.* 1981. V. 26. N 3. P. 329–337.
7. Consonni V., Trasatti S. // *J. Electroanal. Chem.* 1987. V. 228. N 1–2. P. 393–406.
8. Arikado T., Iwakura C., Tamura H. // *Electrochim. Acta.* 1978. V. 23. N 1. P. 9–15.
9. Винокуров Е.Г. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 45–48;
Винокуров Е.Г. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 3. P. 45–48 (in Russian).

Кафедра технологии электрохимических производств

Е.В. Кувалдина

КИНЕТИКА ТОПОГРАФИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АКТИВНОГО КИСЛОРОДА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: evk@isuct.ru

Представлены результаты исследований кинетики топографических и химических изменений на поверхности пленочного полипропилена под действием отдельных активных частиц плазмы кислорода. Показано, что действие метастабильных молекул кислорода в состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$ приводит к образованию карбонильных групп в различном окружении и травлению без существенного изменения рельефа. Под действием атомов кислорода образуются спиртовые группы, деструкция происходит через образование пор, в результате значительно увеличивается шероховатость поверхности. Эффективность действия этих активных частиц растет в присутствии УФ - квантов и заряженных частиц.

Ключевые слова: плазма, кислород, активные частицы, полипропилен, топография, модификация, ИК спектр

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие низкотемпературной плазмы является эффективным методом модификации поверхности материалов. Обработка полимеров в плазме кислорода и кислородсодержащих газов приводит к изменениям адгезионных свойств, смачиваемости, биосовместимости и целому ряду других эффектов [1-3]. Эти изменения связаны с образованием новых функциональных групп, свободных радикалов, сшивок, накоплением поверхностного заряда и другими факторами [4,5]. Предполагается, что воздействие разряда создает на полимерной поверхности систему микрокапилляров за счет разрыхления поверхностного слоя, происходящего в результате диссипации энергии плазменных частиц и деструкционных процессов. Однако систематические данные о кинетике топографических изменений на поверхности материала при плазмохимическом воздействии на него в литературе отсутствуют, также как и сведения, как в условиях плазмоллиза соотносятся между собой процессы формирования нового рельефа и образования новых функциональных групп. Поэтому целью данной работы является исследование кинетики топографических и химических изменений на поверхности полипропилена (ПП) под действием активного кислорода. Для определения роли отдельных агентов плазмы использовали обработку материала в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в кислороде, в послесвечении разряда и в послесвечении с использованием медной ловушки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Плазму создавали путем зажигания разряда постоянного тока в цилиндрическом реакторе ($R=1.5$ см) из стекла марки С-52. Использовали экспериментальную установку, схема и подробное описание которой приведено в [6]. Давление газа в реакторе составляло 100 Па, ток разряда 80 мА, линейная скорость потока газа равнялась 30 см/с в пересчете на нормальные условия. Время обработки варьировалось в интервале 1 - 60 минут. Пленку изотактического ПП толщиной 70 мкм и площадью поверхности 13.8 см² располагали в виде цилиндра с образующей 1.5 см на термостатированной стенке реактора ($T=333$ К) в области положительного столба или потокового послесвечения разряда. Расстояние от края образца до зоны плазмы в этом случае составляло 6 см.

В ряде опытов при обработке полимера в послесвечении внутреннюю поверхность стенки реактора между образцом и зоной плазмы закрывали цилиндром из медной фольги, который позволял изменять соотношение между потоками метастабильных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и атомов $O(^3P)$ из-за существенного различия вероятностей гетерогенной дезактивации молекул синглетного кислорода и рекомбинации атомов кислорода на поверхности стекла и меди.

Топография поверхности ПП исследовалась методом атомно-силовой микроскопии, использовался электронный микроскоп типа "Solver 47 Pro". Размер микрофотографий ($45\text{мкм}\times 45\text{мкм}$) подбирали эмпирически таким образом, чтобы были видны изменения рельефа. Результаты изме-

рений топографических характеристик усреднялись по данным, полученным, по крайней мере, на 2-х образцах, на каждом из которых было сделано по 4-5 микрофотографий. Чтобы снизить ошибку при сканировании, при обработке микрофотографий использовалась базовая поверхность 3-его порядка. Химический состав поверхностного слоя исследовали методом Фурье-ИК-спектроскопии МНПВО (многократного нарушенного полного внутреннего отражения). Использовали спектрометр фирмы "Nicolet" типа "Avatar-360" (США). Элементом МНПВО служил кристалл селенида цинка с 12-кратным отражением, применяли режим накопления сигнала по результатам 128 сканирований, разрешение составляло 2 см^{-1} . Оптические плотности полос поглощения нормировали путем отнесения к оптической плотности опорной полосы при 2915 см^{-1} , обусловленной валентными симметричными колебаниями С-Н в $-\text{CH}_2-$ группе основной цепи полимера. Результаты измерений оптических плотностей полос усредняли по данным, полученным не менее чем на четырех образцах пленок ПП, обработанных в одинаковых условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено, что действие как плазмы (П), так ее послесвечения (ПС) и послесвечения с ловушкой (ПСЛ) приводит к окислительной деструкции ПП [7]. Согласно полученным результатам скорости деструкции материала ($P=50 \text{ Па}$, $I_p=80 \text{ мА}$, время обработки 10 минут) соотносятся между собой как $W(\text{П}):W(\text{ПС}):W(\text{ПСЛ}) \approx 1:0.34:0.08$. Расчет относительного уменьшения концентраций основных химически-активных частиц плазмы $\text{O}(^3\text{P})$, $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^-)$, достигающих образца в послесвечении, дает значения 0.74, 0.82 и 0.01, соответственно. Кроме того, в условиях ПС исключено воздействие на полимер УФ-квантов и заряженных частиц. При наличии ловушки на поверхность ПП могут действовать практически только молекулы $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и молекулы кислорода в основном состоянии.

Одна из основных топографических характеристик материала – шероховатость поверхности. О шероховатости обычно судят по величине среднего квадратичного отклонения в размере имеющих неровностей (выступов, впадин) – RMS. Мы использовали также следующие характеристики: максимальный и средний размер неровностей – H_{max} и H_{cp} , соответственно, а также их отношение $H_{\text{cp}}/H_{\text{max}}$. Результаты исследования рельефа поверхности ПП показали следующее. Поверхность исходного материала имеет неровности: выступы и впадины. Для необработанных об-

разцов в среднем $\text{RMS}=(37\pm 3) \text{ нм}$, $H_{\text{max}}=(350\pm 70) \text{ нм}$ и $H_{\text{cp}}=(154\pm 25) \text{ нм}$. При обработке материала в П и в ПС на поверхности полимера образуются поры. Наличие пор можно обнаружить как визуально на микрофотографиях образцов, так и по изменению топографических характеристик. Разброс в диаметре и глубине пор может быть значителен даже на одной микрофотографии. Максимальный диаметр пор в П достигает 15 мкм, а в ПС – 8 мкм. На рис. 1 представлена величина RMS, на рис. 2 – H_{max} , а в таблице – $H_{\text{cp}}/H_{\text{max}}$ в зависимости от времени активирования в различных условиях. Как видно, действие П и ПС приводит к заметному увеличению шероховатости поверхности полимера, качественно кинетика изменений топографических характеристик для этих условий во многом совпадает. Однако, в случае П значения RMS, H_{max} и H_{cp} в 2-3 раза выше, чем в случае ПС. При воздействии ПСЛ на ПП поры не образуются. Шероховатость в начальный период обработки (1 мин) несколько снижается.

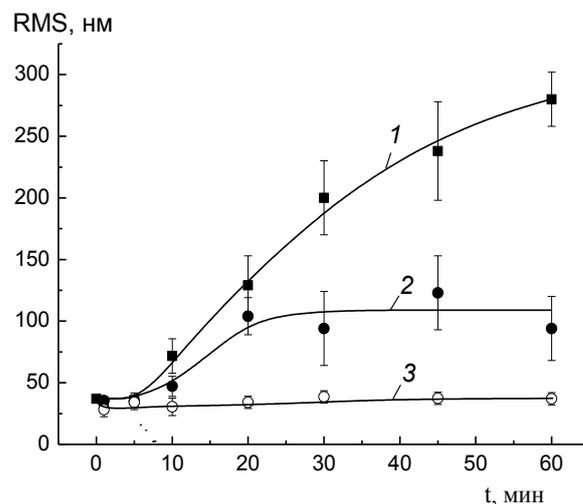


Рис. 1. Кинетика изменения шероховатости поверхности при обработке ПП в П (1), в ПС (2) и в ПСЛ (3)

Fig. 1. Kinetics of surface roughness change at a treatment of polypropylene in a plasma (1), afterglow (2) and afterglow with trap (3)

По данным ИК-анализа образцов [8-10], состав кислородсодержащих групп на обработанной поверхности определяется условиями активирования. Появление неразрешенных полос поглощения в области $1530 - 1860 \text{ см}^{-1}$, связанных с валентными колебаниями карбонильных и карбоксильных групп различной природы, наблюдается при всех условиях; в области $1000-1350 \text{ см}^{-1}$, где расположены полосы валентных колебаний связи С-О и плоскостных деформационных колебаний связи О-Н кислот, спиртов и простых эфиров – только в П и ПС. Кроме того, для образцов, обработанных в П и ПС, заметно уменьшается поглощение всех собственных полос.

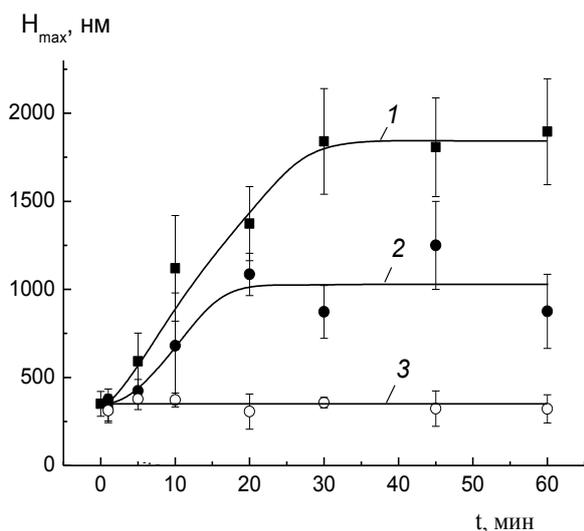


Рис. 2. Кинетика изменения величины H_{\max} при обработке ПП в П (1), в ПС (2) и в ПСЛ (3)
 Fig. 2. Kinetics of H_{\max} value change at a treatment of polypropylene in a plasma (1), in afterglow (2) and in afterglow with trap (3)

Таблица

Кинетика изменения отношения $H_{\text{ср}}/H_{\text{max}}$ при обработке ПП в П (1), в ПС (2) и в ПСЛ (3)

Table. Kinetics of the $H_{\text{mean}}/H_{\text{max}}$ relation change at a treatment of polypropylene in a plasma (1), in afterglow (2) and in afterglow with trap (3)

t, мин	Условия обработки		
	П	ПС	ПСЛ
0	0,44±0,07		
1	0,45	0,41	0,33
5	0,64	0,60	0,37
10	0,92	0,74	0,35
20	0,81	0,73	0,41
30	0,81±0,07	0,65±0,07	0,37±0,07
45	0,73	0,70	0,50
60	0,73	0,54	0,42

Степень этого уменьшения можно характеризовать, введя коэффициент $\varphi_v: \varphi_v = A_v^{\text{необр}} / A_v^{\text{обр}}$, где $A_v^{\text{необр}}$ – поглощение собственной полосы в спектре необработанного полимера, $A_v^{\text{обр}}$ – поглощение собственной полосы в спектре обработанного полимера. На рис. 3 приведены кинетические изменения значений φ_{2915} , φ_{1456} и φ_{840} (собственные полосы при $\nu=1456 \text{ см}^{-1}$ и $\nu=840 \text{ см}^{-1}$ обусловлены антисимметричными деформационными колебаниями связи С–Н в $-\text{CH}_3$ -группе и маятниковыми колебаниями связи С–Н в группах $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$, соответственно). Как видно, эти коэффициенты меняются симбатно с изменениями величины RMS, но при этом $\varphi_v = f(\nu)$. После действия ПСЛ, ведущего к сглаживанию поверхности, поглощение собственных полос несколько увеличивается, а величина φ_v , соответственно, снижается. Причина, очевидно, заключается в следующем. Расчет показывает, что для призмы

ZnSe и $\theta=45^\circ$ эффективная глубина поглощения ИК излучения ($d_{\text{эф}}$) меняется от 4 мкм до 0,7 мкм в области ν от 700 см^{-1} до 4000 см^{-1} , т.е. оказывается соизмеримой с глубиной пор, которая в пределе в среднем достигает значения для П – 1,5 мкм, для ПС – 0,65 мкм.

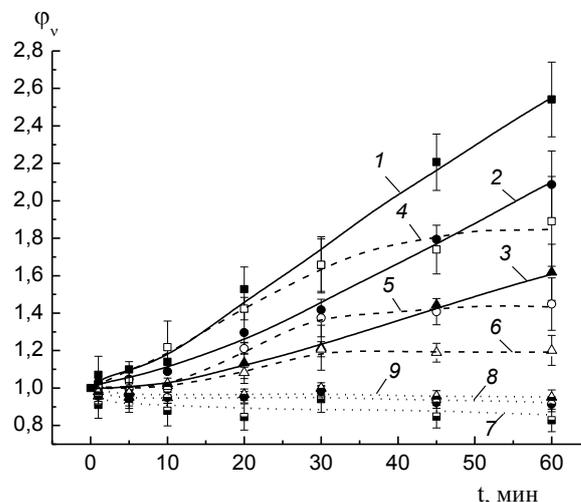


Рис. 3. Кинетика изменения коэффициентов φ_{2915} (1,4,7), φ_{1456} (2,5,8), φ_{840} (3,6,9) для ПП, обработанного в П (1-3), ПС (4-6) и ПСЛ (7-9)

Fig. 3. Kinetics of φ_{2915} (1,4,7), φ_{1456} (2,5,8), φ_{840} (3,6,9) coefficients change for polypropylene treated in a plasma (1-3), in afterglow (4-6) and in afterglow with trap (7-9)

При наличии шероховатости даже у необработанного образца значение θ , вероятнее всего, отличается от теоретического (45°), а, следовательно, и величина $d_{\text{эф}}$ – от расчетной. Чем больше шероховатость, тем отличия значительнее. Таким образом, появляется разница в размере общей поверхности сканирования при анализе модифицированных и исходных образцов. Эта разница зависит как от положения полосы в спектре, так и от условий обработки, что и приводит к соответствующему различию в оптических плотностях поглощения собственных групп. В таких условиях обычная нормировка оптических плотностей исследуемых кислородсодержащих групп оказывается некорректной. Поэтому при расчетах нормировка выполнялась только для необработанных образцов, для модифицированных образцов нами были сделаны соответствующие поправки с учетом коэффициента φ_v . На рис. 4 представлена кинетика суммарного поглощения С=О и С–О (О–Н) групп на поверхности, обработанной в П, ПС и ПСЛ. Для определения оптических плотностей использовались дифференциальные спектры.

Однако, в случае значительного изменения рельефа, результаты все равно трудно сопоставимы. Окисленный слой, по данным литературы,

имеет толщину ~ 10 нм, что в среднем на 2 порядка величины меньше глубины поглощения ИК излучения. Оптическая плотность поглощения кислородсодержащих групп оказывается зависящей не только от их концентрации, но и от площади развитой поверхности, по которой они распределяются. Величина этой площади неизвестна и определяется условиями обработки.

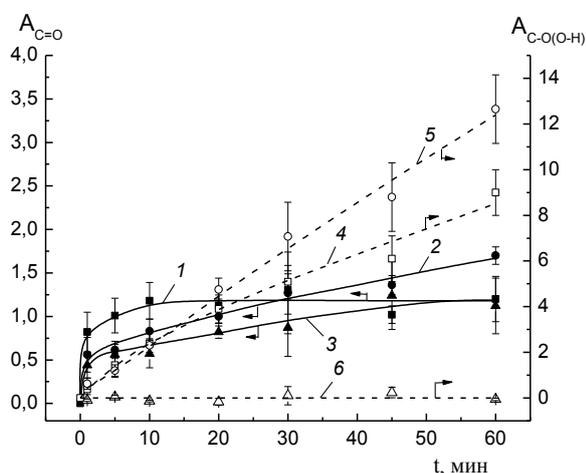


Рис. 4. Кинетика изменения суммарного поглощения C=O групп (1-3) и C-O(O-H) групп (4-6) на поверхности ПП, обработанного в П (1,4), ПС (2,5) и ПСЛ (3,6)

Fig. 4. Kinetics of the C=O groups (1-3) and C-O(O-H) groups (4-6) total absorbance change on the polypropylene surface treated in a plasma (1,4), in afterglow (2,5) and in afterglow with trap (3,6)

Таким образом, полученные данные (рис. 4) можно сопоставлять между собой количественно только там, где изменения в шероховатости (RMS) по сравнению с необработанным образцом малосущественны. Мы считаем, что это справедливо при всех временах обработки в ПСЛ и при временах обработки менее 5 мин в П и в ПС (рис. 1).

Анализ полученных результатов позволяет высказать следующие гипотезы. Основные активные агенты плазмы, участвующие в окислительной деструкции ПП, это – атомы $O(^3P)$ и метастабильные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ (в любом случае нельзя исключать из процесса окисления участие молекул кислорода в основном состоянии). Механизм их взаимодействия с полимером существенно различается.

При действии молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на поверхности ПП образуются карбонильные группы в различном окружении, которые разрушаются под действием тех же молекул. По данным [7], скорость окисления полимера при взаимодействии с метастабильными молекулами превышает скорость разрушения окисленного слоя. Действительно, при увеличении времени обработки в ПСЛ происходит накопление карбонильных групп на

поверхности (рис. 4). Очевидно, такое соотношение вероятностей процессов образования – разрушения кислородсодержащих групп способствует сравнительно равномерному травлению. Более того, в начальный период времени (~ 1 мин) исходная поверхность даже несколько сглаживается, возможно, за счет стравливания органических загрязнений, которые могут присутствовать на пленке.

Характерной особенностью действия атомов $O(^3P)$ является образование на поверхности ПП C-O(O-H) групп. Не исключено, что атомы инициируют также образование и карбонильных групп. Поскольку кинетика накопления групп C-O(O-H) и C=O значительно отличается, очевидно, что принадлежат они различным соединениям. Возможно, C-O(O-H) - группы входят в состав спиртов (первичных, вторичных и третичных) и простых эфиров. В ПС (совместное действие атомов $O(^3P)$ и метастабильных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$) скорость деструкции полимера увеличивается \sim в 4 раза по сравнению с ПСЛ (действие только метастабильных молекул). Будем считать в первом приближении, что потоки частиц на поверхность материала в этих условиях близки, а их действие является аддитивным. Тогда по оценкам скорость травления ПП атомами $O(^3P)$ оказывается по крайней мере в 3 раза выше, чем скорость травления метастабильными молекулами, т.е. баланс скоростей образования-разрушения кислородсодержащих групп смещается в сторону их разрушения. Характер кинетических изменений величин RMS, N_{max} и N_{cp} и N_{cp}/N_{max} , а также визуальные наблюдения микрофотографий позволяют предположить следующий механизм деструкции ПП под действием атомов $O(^3P)$. При временах обработки образца не более 1 мин, процессы модифицирования поверхности (образования кислородсодержащих групп) протекают в тонком поверхностном слое – менее 0,1 мкм. Стадии инициирования окислительной деструкции полимерных материалов были изучены и описаны ранее [5]. На данном этапе формируются активные центры, которые являются местом развития будущих пор. Далее травление материала происходит через углубление и расширение пор. По-видимому, сначала относительно быстро начинают растравливаться самые «слабые» места, через некоторое время их растравливание замедляется, затем (через 30-40 мин в П, 20 мин в ПС) практически прекращается. Предельная максимальная глубина пор достигает в среднем 1,5 мкм в П и 0,7 мкм в ПС. Отношение N_{cp}/N_{max} проходит через максимум при 10 мин активирования. Это означает, что на данном этапе в процесс растравливания начинают

втягиваться более «крепкие» места, что подтверждается и визуальными наблюдениями. Качественно закономерности структурно-химических изменений, происходящих на поверхности ПП в П и в ПС во многом подобны, различия в основном количественные. В П за счет воздействия на полимер УФ-квантов, заряженных частиц происходит дополнительная диссипация энергии, благодаря чему эффективность действия рассматриваемых выше активных частиц увеличивается. Скорость травления образца в П в 3 раза выше, чем в ПС, несмотря на гораздо меньшую разницу в концентрациях активных агентов ($O(^3P)$ и $O_2(a^1\Delta_g)$) для этих условий. Значения N_{max} , N_{cp} и RMS для образцов, обработанных в П, в среднем в 2-3 раза выше, чем для образцов, обработанных в ПС. Содержание карбонильных групп в ПП после воздействия П почти в 2 раза выше, чем после воздействия ПС и ПСЛ.

ВЫВОДЫ

Используя обработку ПП в различных зонах, мы выделили основные активные агенты плазмы кислорода, приводящие к окислительной деструкции полимера. Это - метастабильные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ и атомы $O(^3P)$. В процессе окисления могут принимать участие также молекулы кислорода в основном состоянии. Результатом действия молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ является образование на поверхности ПП относительно равномерного по рельефу модифицированного слоя толщиной менее 0.1 мкм, содержащего карбонильные группы в различном окружении. Этот слой при травлении удаляется и одновременно возобновляется с растущей при увеличении времени обработки концентрацией кислородсодержащих групп. Результатом действия атомов $O(^3P)$ является образование спиртовых групп на поверхности ПП. Деструкция окисленного слоя в этом случае происходит гораздо эффективнее и осуществляется путем вытравливания пор. В результате растет шероховатость поверхности полимера. Эффективность действия рассматриваемых выше активных частиц увеличивается в П из-за присутствия УФ-квантов и заряженных частиц. Интенсивные и глубокие изменения в морфологии поверхности ПП под действием атомов О накладывают ограничения

при интерпретации результатов анализа ИК спектров образцов, обработанных в П и ПС.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Maximov A.I., Gorberg B.L., Titov V.A.** In book: Textile Chemistry. Theory, Technology, Equipment. New-York: NOVA Science Publishers Inc. 1997. P.225-245.
2. **Гильман А.Б.** // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 20-26;
Gil'man A.B. // High Energy Chemistry. 2003. V. 37. N 1. P. 17-23.
3. **Гриневич В.И., Максимов А.И., Рыбкин В.В., Титов В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 83-90;
Grinevich V.I., Maximov A.I., Rybkin V.V., Titov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 83-90 (in Russian).
4. **Гильман А.Б.** Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 4. / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука. 2000. С. 393-399;
Gil'man A.B. Encyclopaedia of low temperature plasma. Introductory volume 4. Ed. Fortov V.E. M: Nauka. 2000. P. 393-399 (in Russian).
5. **Рыбкин В.В., Титов В.А.** Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Сер. Б. Т. УШ-1 / Под ред. В.Е. Фортова М.: Наука. 2005. С. 130-170;
Rybkin V.V., Titov V.A. Encyclopaedia of low temperature plasma. Ser. B. V. УШ-1. Ed. V.E. Fortov M: Nauka. 2005. P. 130-170 (in Russian).
6. **Кувалдина Е.В., Максимов А.И., Рыбкин В.В., Любимов В.К.** // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 5. С. 471-474;
Kuvaldina E.V., Maximov A.I., Rybkin V.V., Lubimov V.K. // High Energy Chemistry. 1990. V. 24. N 5. P. 460-463.
7. **Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В.** // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 1. С. 64-68;
Kuvaldina E.V., Rybkin V.V. // High Energy Chemistry. 2008. V. 42. N 1. P.59-63.
8. **Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.** Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.;
Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarot-spektroskopische untersuchungen an polymeren. Akademie-Verlag-Berlin. 1972. 472 p.
9. **Кросс А.** Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во иностранной литературы. 1961. 112 с.;
Cross A.D. An introduction to practical infra-red spectroscopy. London: Butterworths scientific publications. 1960. 112 p.
10. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1957. 444 с.;
Bellamy L.J. The infra-red spectra of complex molecules. London: Methuen & Co. Ltd. New-York: John Wiley & Sons. 1954. 444 p.

С.И. Нифталиев*, Л.В. Лыгина*, Ю.С. Перегудов*, С.И. Богунов**, В.В. Хрипушин*, Ю.В. Бакаева**

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖЕННОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НА СВОЙСТВА ПВХ-КОМПОЗИЦИЙ

(*Воронежская государственная технологическая академия, **ОАО «Минудобрения»)
e-mail: sabukhi@gmail.com

Изучена возможность применения мелкодисперсного карбоната кальция как наполнителя в композициях на основе пластифицированного ПВХ. Исследовано влияние дисперсности карбоната кальция и его массовой доли на основные физико-механические параметры разработанных композиций.

Ключевые слова: карбонат кальция химически осажденный, композиции на основе пластифицированного ПВХ, наполнитель, дисперсность

Актуальной является проблема комплексной утилизации крупнотоннажных отходов производства минеральных удобрений, к числу которых относится химически осажденный мел (карбонат кальция) – побочный продукт производства нитроаммофоски на ОАО «Минудобрения» (г. Россошь, Воронежская обл.) [1].

Химически осажденный карбонат кальция обладает степенью дисперсности около 90 мкм (ТУ 2144-028-00206486-2000, марки А) и содержит примеси и воду в количестве 0,3 %. Для уменьшения этих параметров мел подвергали предварительной обработке, состоящей из нескольких этапов:

- сушку карбоната кальция проводили при 200°C в течение 2 часов, что позволило снизить содержание остаточной влаги до значения 0,1 % и практически полностью (на 99,5 %) удалить из его состава аммиак;

- отсеивание примесей кремнезема и силикатов;
- измельчение химически осажденного мела.

Карбонат кальция в мелкодисперсную форму приводили в шаровой мельнице объемом 7850 см³. В барабанную мельницу периодического действия измельчаемый материал (мел) загружается через люк, который используется также для выгрузки готового продукта. Рабочими органами этих мельниц является барабан и мелющие тела – шары.

Изучено влияние времени воздействия рабочих органов шаровой мельницы на изменение дисперсности во времени, для этого отбирали пробы через каждый час в течение 8 часов. О дисперсности судили по насыпной плотности и размерам частиц, снятых с помощью увеличительной приставки MYSCOPE 300 M (кратность ×200) на компьютере. С течением времени поверхностное состояние частиц карбоната кальция существенно различается. Например, образцы, взятые через 6 часов измельчения, имеют более округлую форму

и намного меньший размер, чем мел, подвергшийся воздействию в течение 1 часа (рис. 1).

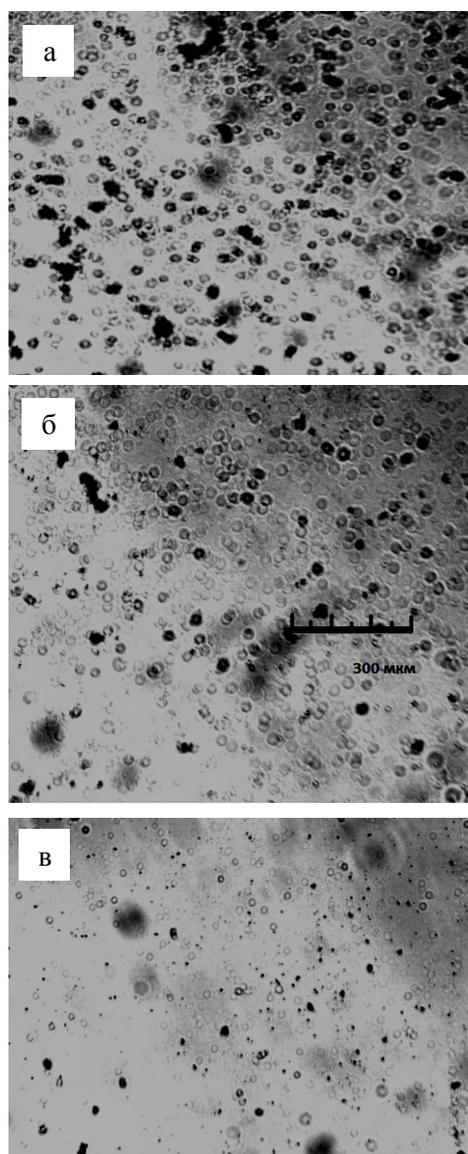


Рис. 1. Фото проб мела, взятых после 1, 3 и 6 часов (а, б, в соответственно) измельчения

Fig. 1. Photos of chalk samples taken after 1, 3 and 6 hours of grinding (a, b, c)

После измельчения мела в шаровой мельнице минимальная дисперсность частиц составила 30–40 мкм. Было изучено влияние времени измельчения на насыпную плотность карбоната кальция. Установлено, что с увеличением времени измельчения насыпная плотность мела возрастает (рис. 2).

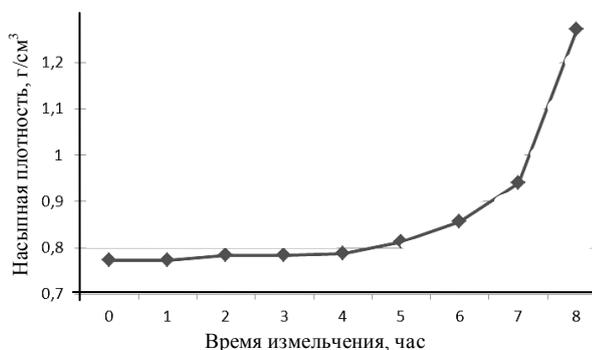


Рис. 2. Влияние времени измельчения на насыпную плотность карбоната кальция химически осажденного
Fig. 2. The influence of grinding time on a packed density of chemically precipitated calcium carbonate

Для сравнительной оценки физико-механических свойств композиций с различным содержанием наполнителя (карбоната кальция химически осажденного) была использована следующая рецептура: ПВХ Е-66 – 51 г, ЭСМ (эпоксидированное соевое масло) – 2,6 г, стеарат кальция $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$ – 0,43 г, ДОФ (диоктилфталат) – 45,4 г.

Карбонат кальция был взят в количестве 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 масс. ч. от общей массы композиции [2]. Образцы по данной рецептуре изготавливались при температуре 110°C и скорости смешения 1500 об./мин по ГОСТ 11262-80 в виде двойной лопатки (тип 2). Определение свойств эластичной пластмассы проводили по методике ГОСТ 11262-80 на машине типа 2038Р-0,05.

При испытании на растяжение образец в виде двойной лопатки закрепляли в плоских зажимах разрывной машины и растягивали при постоянной скорости (10 мм/мин) взаимного перемещения захватов. Образец подвергали действию плавно возрастающего растягивающего усилия. При достижении предельного значения происходил разрыв образца.

Предварительно на образцы наносили метки, определяющие положение кромок захватов и измеряли размеры образца с помощью штангенциркуля. Разрушающее напряжение при разрыве, σ_p , МПа определяли по формуле [3]:

$$\sigma_p = F/S,$$

где F – усилие при разрыве, Н; S – площадь поперечного сечения, см².

Одновременно с разрушающим напряжением определяли относительное удлинение при разрыве, ε , %. Расчет проводили по формуле:

$$\varepsilon = (\Delta l/l) \cdot 100,$$

где l – свободная (между зажимами) длина образца до приложения нагрузки, мм; Δl – абсолютное удлинение образца в момент, предшествующий разрыву, мм.

Эластичность по отскоку проводили на маятниковом упругометре УМР-2 на образцах в виде лопатки [3], твердость по Шору – на твердометре ТШ-2 по ГОСТ 263-75 [4]. Полученные данные приведены в таблице.

Таблица

Физико-механические показатели композиций в зависимости от процентного содержания наполнителя
Table. Physical-chemical parameters of compositions vs % content of filler

№ п/п	Содержание наполнителя, %	Эластичность по отскоку, E_o , %	Твердость по Шору, $H_{Ш}$	Относительное удлинение при разрыве, ε , %	Разрушающее напряжение при разрыве, σ_p , МПа
1	Без наполнителя	8	50	90	90,44
2	10	8	56	69	25,6
3	20	8	62	58	25,5
4	30	8	70	60	23,8
5	40	9	64	53	22,9
6	50	9	66	47	22,1
7	60	7	70	35	21,8
8	70	6	76	30	14,3

Таким образом, из полученных физико-механических параметров следует, что с увеличением содержания мела прочность на разрыв снижается. Это связано с ослаблением адгезионного взаимодействия между частицами наполнителя и полимерной матрицей. Следует отметить, что в процессе формирования образцов в условиях термического воздействия происходит осаждение частиц мела, поэтому плотность верхних слоев в большинстве случаев характеризуется свойствами пластика. По мере наполнения происходит более равномерное распределение частиц в объеме композиции [4].

Проведенные нами исследования показали, что химически осажденный мел должен быть мелкодисперсным, чтобы его можно было использовать в качестве наполнителя в производстве пластических масс. Измельченный в течение 6 часов карбонат кальция имеет лучшие показатели по фракционному составу и имеет наиболее округлую форму частиц, что позволяет частицам мела наиболее равномерно распределяться по объему получаемой полимерной композиции и

лучше совмещаться с другими компонентами смеси. Твердость по Шору полученных композиций, наполненных измельченным химически осажденным мелом, превосходит значение твердости ненаполненных композиций в 1,5 раза.

Таким образом, применение химически осажденного мела в качестве наполнителя полимерных композиций целесообразно как по экономическим, так и экологическим (применение отходов производства нитроаммофоски в качестве сырья для производства пластических масс) составляющим, несмотря на необходимость предварительного измельчения, сушки и очистки от механических примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Кузькина С.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 6. С. 56-60;

2. **Шварц О., Эбелинг Ф.В., Фурт Б.** Переработка пластмасс. М.: Профессия. 2005. 320 с.; **Shvarts O., Ebeling F.V., Furt B.** Plastics Processing. M.: Professiya. 2005. 320 c. (in Russian).
3. **Крыжановский В.К.** Инженерный выбор и идентификация пластмасс. М.: Научные основы и технологии. 2009. 204 с.; **Kryzhanovskiy V.K.** Engineering selection and identification of plastics. M.: Nauchnye osnovy i tekhnologii. 2009. 204 c. (in Russian).
4. **Ксантос М.** Функциональные наполнители для пластмасс. М.: Научные основы и технологии. 2010. 576 с.; **Ksantos M.** Functional fillers for plastics. M.: Nauchnye osnovy i tekhnologii. 2010. 576 c. (in Russian).

Кафедра неорганической химии и химической технологии

УДК 677.014.2

В.Г. Стокозенко, М.В. Коньчева, Ю.В. Неманова, А.П. Морыганов

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПЕНЬКОВЫХ И ДЖУТОВЫХ ВОЛОКОН И ИХ КРАШЕНИЯ КУБОВЫМИ И СЕРНИСТЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

(Институт химии растворов РАН)
e-mail: vgs@isc-ras.ru

На основании исследования восстановительных свойств систем, образующихся при щелочных обработках пеньковых и джутовых волокон, дано обоснование возможности совмещения в одну стадию процесса их химической модификации и крашения кубовыми и сернистыми красителями

Ключевые слова: пеньковое волокно, джутовое волокно, химическая модификация, кубовые красители, сернистые красители

В Институте химии растворов РАН разработана совмещенная технология химической модификации короткого льноволокна и крашения его кубовыми красителями [1, 2]. Ее особенность заключается в использовании для восстановления кубовых красителей не традиционных серосодержащих восстановителей (гидросульфит натрия и ронгалит), а комплекса продуктов щелочной дест-

рукции полиуглеводных компонентов самого льноволокна и вводимых в систему аминспиртов.

Полученные результаты, а также цикл исследований, посвященных разработке технологии химической модификации пенькового и джутового волокон [3-5], послужили основанием для поиска возможности совмещения в одну стадию процесса модификации с окрашиванием красите-

лями, проявляющими по отношению к этим волокнам субстантивность в окислительно-восстановительных системах. Помимо кубовых, таким требованиям отвечают сернистые красители.

На первом этапе работы было исследовано влияние природы изучаемых волокон на динамику изменения создаваемого в красильно-модифицирующей системе окислительно-восстановительного потенциала (ОВП). Образцы волокон (масса 2 г) обрабатывали в растворе гидроксида натрия (10 г/л) при модуле 1:50. В качестве интенсификаторов гидролиза примесей использовали триэтанолламин (ТЭА) и сульфид натрия (Na_2S) в количестве 2 г/л. Измерение ОВП проводили с помощью цифрового рН-метра ОР 211/1 с платиновым и хлорсеребряным электродами в динамике изменения температуры системы («разогрева» от 30 до 100°C при скорости поднятия температуры $\sim 1^\circ\text{C}$ в мин) и, начиная со 100°C, в изотермических условиях во временном диапазоне 1-180 мин.

Содержание редуцирующих веществ в растворе (на примере глюкозы) контролировали иодометрическим методом [6]. Следует отметить, что присутствие сульфида натрия в растворе глюкозы искажает результаты эксперимента, так как он, наряду с глюкозой, вступает в реакцию с йодом. По предложенной ранее методике [7] перед началом титрования сульфид натрия выводили из системы, осаждая специально подобранными реактивами, образующими сернистые соединения с низким значением произведения растворимости (менее $4 \cdot 10^{-38}$) [8]. Отсутствие его в анализируемом растворе контролировали с помощью качественных реакций на сульфид-ионы [9].

Необходимость введения стадии «разогрева» системы и оптимизации скорости этого процесса ранее были показаны в работах [1,2]. На примере льняного волокна было установлено, что длительность «разогрева» должна соответствовать времени удаления основной части примесей из волокон. В этот период, наряду с элементаризацией комплексных пучков, в раствор переходит значительная часть редуцирующих веществ, создающих ОВП в диффузионном слое на границе раздела фаз «волокно-раствор».

Данные рис. 1 свидетельствуют, что в присутствии пенькового волокна динамика роста ОВП в системе гидроксид натрия – ТЭА аналогична этому процессу при обработке льняного волокна, а максимальное значение ОВП даже превышает этот показатель (-818 мВ против -800 мВ). Образующийся в растворе комплекс редуцирующих веществ может выступать в качестве восстановителя для ряда кубовых с лейкопотенциалом < -800 мВ, а также для сернистых красителей.

Повышению ОВП до -842 мВ способствует дополнительное введение сульфида натрия.

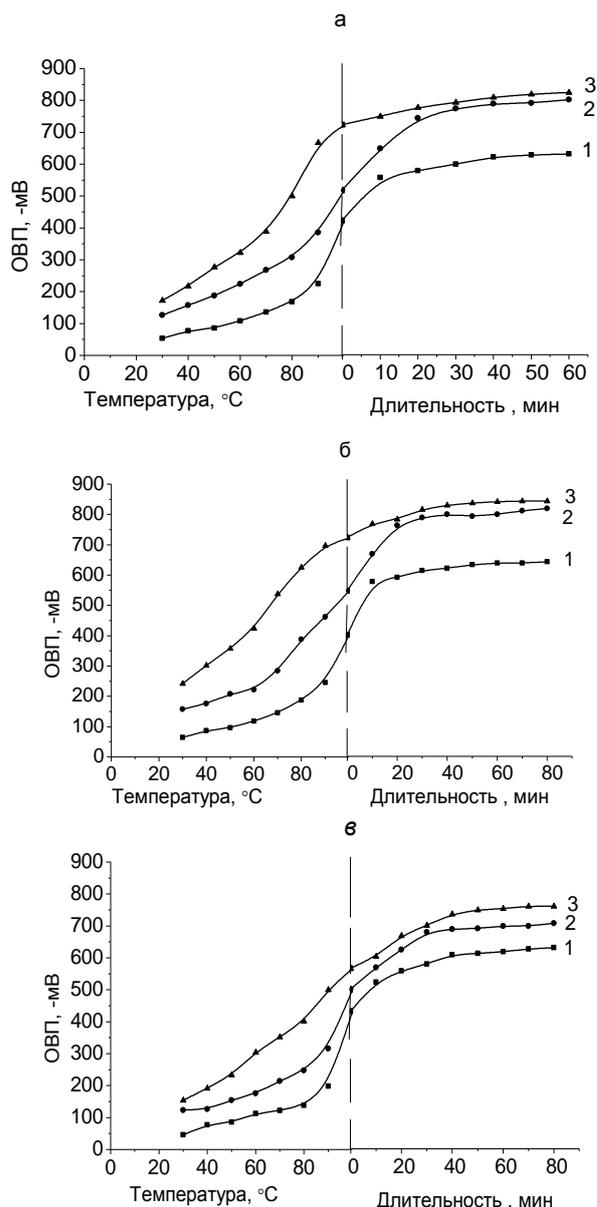


Рис. 1. Изменение ОВП щелочных растворов при обработке волокон (а- льняного, б- пенькового, в- джутового): 1 – без добавок; 2 – в присутствии ТЭА; 3 – в присутствии сульфида натрия

Fig. 1. Change in relative redox potential of alkali solutions at fiber treatment (а- flax, б- hemp, в- jute): 1 - no additives; 2 - in the presence of triethanolamine; 3 - in the presence of sodium sulfide

Иная картина наблюдается при замене пенькового волокна джутовым, в присутствии которого максимальное значение ОВП не превышает -710 мВ. Сульфид натрия вызывает увеличение ОВП лишь до уровня -760 мВ. В этих условиях должны восстанавливаться сернистые красители, но маловероятно активное восстановление кубовых.

Низкая окислительно-восстановительная активность системы, создаваемой в присутствии

джутового волокна, по-видимому, связана с особенностями его морфологической структуры и химического состава. Плотная упаковка элементарных волокон в пучке затрудняет сорбционно-диффузионные процессы, делают внутреннюю структуру волокон малодоступной для проникновения химических реагентов. Кроме того, высокая степень лигнификации джутового волокна (более 15 % против 4-6 % у льняного и пенькового [4]) и прочные химические связи между лигнином и углеводным комплексом препятствуют разрушению последнего и переходу мономерных фрагментов в раствор.

Подтверждением служит кинетика накопления в растворе редуцирующих продуктов распада полисахаридов при обработке модифицирующим составом льняного, пенькового и джутового волокон (рис. 2). Поскольку четкое разделение и идентификация продуктов гидролиза полисахаридов и их количественное определение в данных условиях практически невозможны, оценку глубины деструкционных процессов в углеводной части волокон мы проводили по количеству одного из мономеров, обладающих восстановительными свойствами – глюкозы. Выбор такого подхода был мотивирован тем, что для определения ее содержания в растворе существуют достаточно надежные аналитические методы.

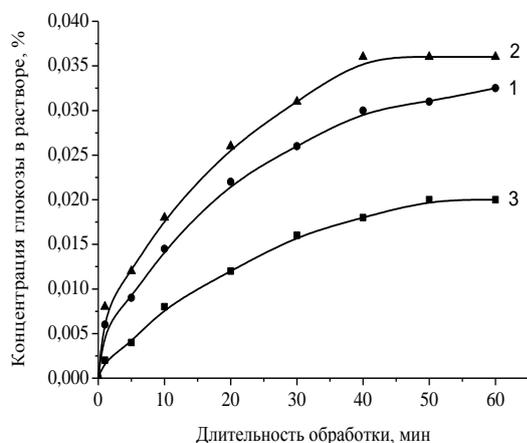


Рис. 2. Кинетика перехода глюкозы в раствор при обработке льняного (1), пенькового (2) и джутового (3) волокон. Концентрация гидроксида натрия – 10 г/л

Fig. 2. Glucose transition kinetic into solution at the treatment of flax (1), hemp (2) and jute (3) fibers. Sodium hydroxide concentration – 10 g/L

Существенная разница в количестве глюкозы, образующейся при обработке раствором гидроксида натрия джутового волокна по сравнению с льняным и пеньковым, показывает, что углеводный комплекс последних в значительно большей степени подвержен гидролитической деструкции. За 60 минут воздействия щелочи на

джутовое волокно в раствор переходит лишь 0,018 г/л глюкозы, тогда как для льняного волокна этот показатель повышается до 0,032 г/л и достигает максимального значения у пенькового – 0,038 г/л.

Таблица 1

Содержание глюкозы в растворе при обработке лубяных волокон

Table 1. Glucose content in a solution at hamp fiber treatment

Волокно	Содержание глюкозы в растворе, г/л при обработке в течение 60 мин	
	щелочным раствором	щелочно-сульфидным раствором
льняное	0,034	0,24
пеньковое	0,038	0,34
джутовое	0,018	0,08

Данные табл. 1 демонстрируют активизирующее влияние сульфида натрия на гидролитические процессы в углеводной части волокон. В присутствии Na_2S выход глюкозы увеличился в 7 раз при обработке льняного волокна, в 9 раз – пенькового. В меньшей степени сульфид натрия активизирует накопление глюкозы в растворе при обработке джута (в 4,5 раза), что согласуется с данными редоксметрии: концентрация редуцирующих веществ и их состав не обеспечивают необходимый для восстановления кубовых красителей ОВП.

Таким образом, оценка восстановительных свойств систем «лубяное волокно-модифицирующий раствор» дает основание полагать, что, кроме льняного, одновременное с химической модификацией окрашивание кубовыми красителями возможно только пенькового волокна. В случае джутового волокна совмещение двух процессов в одну стадию вероятно при использовании только сернистых красителей.

Для подтверждения изложенных фактов в лабораторных условиях были смоделированы одностадийные процессы химической модификации пенькового и джутового волокон в вышеуказанных составах и крашения их кубовыми (полициклическими и индигоидными) и сернистыми красителями. В случае сернистых красителей окрашиванию подвергали также льняное волокно (во избежание деструкции волокна [5] крашение проводили без добавок сульфида натрия).

Количество кубового красителя составляло 4 % от массы волокна, сернистого – 15 %. Крашение кубовыми красителями осуществляли в соответствии с методикой, описанной в [2].

При крашении сернистыми красителями краситель, затертый со смачивателем, вносили в

модифицирующий состав, содержащий, помимо щелочи, ТЭА и комплексона, электролит (хлорид натрия), спустя 60 мин после начала обработки волокна. Такая последовательность внесения красителя обусловлена тем, что на начальных стадиях обработки рабочие растворы имеют повышенную щелочность, которая оказывает негативное влияние на состояние красителя и качество окрасок волокна. Проведенный анализ динамики изменения содержания гидроксида натрия в модифицирующих растворах при обработке волокон показал, что, вследствие связывания определенной его части продуктами деструкции примесей, его концентрация к моменту внесения красителя понижается практически вдвое, т.е. до уровня, соответствующего технологическим регламентам крашения. Таким образом, регулируя временные параметры проведения процесса, дальнейший одностадийный процесс крашения и элементаризации волокон можно осуществлять в диапазоне концентраций щелочи, безопасном с точки зрения ухудшения качества окраски.

Длительность процесса крашения составляла 60 мин. Последующие операции (окисление, мыловка, промывки) проводились в соответствии с типовыми режимами крашения льноматериалов кубовыми и сернистыми красителями по периодическим способам. Для сравнения качества окрасок использовали волокна, окрашенные кубовыми и сернистыми красителями традиционными периодическими способами (крашение кубовыми красителями осуществляли суспензионным способом) [10]. Содержание красителя на волокне определяли методом кислотных гидрозолей [11].

Результаты кубового крашения подтвердили предположение о возможности окрашивания в совмещенных процессах пенькового волокна и малой восприимчивости к красителям джутового (табл.2).

Совмещенная технология модификации и крашения одновременно с элементаризацией комплексных волокон обеспечивает на пеньковом волокне получение интенсивных и устойчивых окрасок. Это подтверждается более высоким, по сравнению с суспензионным способом, содержанием красителя на волокне. Удовлетворительное качество крашения наблюдается при использовании даже одного ТЭА. Композиция из ТЭА и сульфида натрия повышает степень использования красителя на 4-5 абс. %.

Показатели устойчивости окрасок к сухому трению и мокрому вытиранию (на уровне 3-4 баллов) и к действию раствора мыла и соды при 40°C и 100°C (4 балла) свидетельствуют об удовлетворительной фиксации красителя не только на

поверхности волокна, но и в его структуре, что гарантирует отсутствие осыпания красителя при механических воздействиях. Последний факт очень важен для последующей переработки окрашенных волокон в прядильно-ткацком производстве.

Таблица 2

Относительное содержание кубовых красителей на лубяных волокнах

Table 2. Relative content of vat dyes on hamp fibers

Краситель	Относительное содержание на волокне, %*		
	льняном	пеньковом	джутовом
Крашение с ТЭА			
Кубовый ярко-зеленый СД	108,4	112,5	42,3
Кубовый ярко-фиолетовый КД	111,4	115,6	45,4
Броминдиго	114,4	116,8	66,8
Тиоиндиго	114,7	118,2	61,2
красный С			
Крашение с композицией ТЭА+сульфид натрия			
Кубовый ярко-зеленый СД	112,8	117,0	54,5
Кубовый ярко-фиолетовый КД	116,8	119,0	53,6
Броминдиго	117,0	121,2	72,8
Тиоиндиго	119,2	120,8	68,2
красный С			

Примечание: *содержание красителя на волокнах, окрашенных традиционными способами, принято за 100 %
Note: *the dye content on fibers which were colored with conventional methods was taken as 100%

При крашении сернистыми красителями, помимо показателей устойчивости окрасок к вышеуказанным видам воздействия (4-5 баллов), критерием оценки их качества служили цветовые характеристики, снятые на цветоизмерительном комплексе «Колорист» (табл.3). В отличие от кубовых, лейкоформы сернистых красителей в условиях одностадийного процесса проявляют сродство по отношению ко всем волокнам. При этом обеспечивается глубокое проникновение красителя в структуру волокна и достаточно полное его использование.

Таблица 3

Цветовые характеристики лубяных волокон, окрашенных сернистыми красителями

Table 3. Color characteristics of hamp fibers colored with sulfur dyes

Волокно	Совмещенная технология		Традиционный периодический способ	
	светлота, %	насыщенность, %	светлота, %	насыщенность, %
льняное	28,1	26,8	27,9	26,4
пеньковое	16,2	59,6	18,0	52,0
джутовое	21,8	37,9	24,5	26,7

Результаты, полученные при крашении льняного волокна, подтверждают сделанный ранее вывод о возможности перевода в лейкоформу сернистых красителей восстановительными системами, создающимися при его обработке щелочными растворами. Комплекс восстанавливающих веществ и компонентов модифицирующих составов может составить достойную альтернативу сульфиду натрия. Окраска, полученная с использованием такого приема, не уступает по насыщенности окраске льноволокна, полученной в присутствии сульфида натрия.

Оценка интенсивности окрашивания пенькового и джутовых волокон указывает на явное преимущество совмещенного способа крашения и модификации перед классическим: насыщенность окраски модифицированных волокон на 15-40 % выше аналогичного показателя волокна, окрашенного по периодическому способу.

Технические характеристики модифицированных окрашенных волокон свидетельствуют о том, что подбор реагентов в красильно-модифицирующих составах способствует эффективному протеканию процессов их элементаризации. Окрашенные волокна имеют показатели на уровне, соответствующем требованиям [12] для модифицированного льноволокна (линейная плотность 2,6 текс, средняя длина 43 мм, группа волокон с длиной 15-60 мм, необходимой для совместной переработки с хлопком, шерстью и/или химическими волокнами – до 60%).

Как и модифицированное льняное волокно, окрашенные волокна пеньки и джута представляют несомненный интерес для использования в меланжевом производстве. Пестроткани на их основе могут быть рекомендованы для изготовления верхней одежды, в частности джинсовых тканей. В трикотажном производстве смесовые пряжи высокой линейной плотности найдут применение для изготовления изделий с объемными трикотажными узорами и разнообразным колористическим оформлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губина С.М., Стокозенко В.Г., Кокорина Л.Ю., Морыганов А.П. Патент РФ 2190052. 2002; Gubina S.M., Stokozenko V.G., Kokorina L.Yu., Moryganov A.P. Patent RF № 219005. 2002 (in Russian).
2. Кокорина Л. Ю. Стокозенко В. Г., Губина С. М., Ларин И. Ю. // Текстильная химия. 2000. № 1. С. 75-77;
3. Кокорина Л.Ю., Стокозенко В.Г., Губина С.М., Ларин И.Ю. // Tekstilnaya Khimiya. 2000. N 1. P. 75 (in Russian).
4. Неманова Ю. В., Стокозенко В. Г., Губина С. М., Ермолаева Н. А. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2008. № 1. С. 53-56; Nemanova Yu.V., Stokozenko V.G., Gubina S.M., Ermolaeva N.V. // Izv. vuzov. Tekhnologiya Tekstilnoy Promyshlennosti. 2008. N 1. P. 53 (in Russian).
5. Конищева М. В., Стокозенко В. Г., Морыганов А. П. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2008. № 5. С. 88-93; Konycheva M.V., Stokozenko V.G., Moryganov A.P. // Izv. vuzov. Tekhnologiya Tekstilnoy Promyshlennosti. 2008. N 5. P. 88 (in Russian).
6. Стокозенко В. Г., Конищева М. В., Титова Ю.В., Морыганов А. П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 6. С. 82-86; Konycheva M.V., Stokozenko V.G., Titova Yu.V., Moryganov A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 6. P. 82 (in Russian).
7. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология. 1991. 320 с.; Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory works on chemistry of wood and cellulose. M.: Ecologiya. 1991. 320 p. (in Russian).
8. Стокозенко В.Г., Алексахина Е.Л., Неманова Ю.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 3. С. 98-100; Stokozenko V.G., Aleksakhina E.L., Nemanova Yu.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 3. P. 98-100 (in Russian).
9. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии / Под ред. О.Д. Куриленко. Киев: Наукова думка. 1974. 992 с.; Goronovskiy I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.P. Short handbook on chemistry. Ed. O.D. Kurilenko. Kiev: Naukova Dumka. 1974. 992 p. (in Russian).
10. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Химия. 1970. Т. 1. 417 с.; Kreshkov A.P. Bases of analytical chemistry. M. Khimiya. 1970. V.1. 417 p. (in Russian).
11. Отделка хлопчатобумажных тканей: Справочник. / Под ред. Мельникова Б.Н. Иваново: Талка. 2003. 484 с.; Finishing cotton fabrics. Handbook. Ed. Melnikov B.N. Ivanovo: Talka. 2003. 484 p. (in Russian).
12. Садов Ф. И., Соколова Н. М., Вильдт Е. О. Лабораторный практикум по курсу «Химическая технология волокнистых материалов». М.: Гизлегпром. 1963. 428 с.; Sadvov F.I., Sokolova N.M., Vildt E.O. Practical training on chemical technology of fibre materials. M.: Gizlegprom. 1963. 428 p. (in Russian).
13. Стокозенко В. Г., Морыганов А. П., Данилов А. Р. // Текстильная промышленность. Научный альманах. 2008. № 4. С. 4-6; Stokozenko V.G., Moryganov A.P., Danylov A.R. // Tekstilnaya Promyshlennost. Scientific collected papers. 2008. N 4. C. 4-6 (in Russian).

А.Ю. Аппазов, Н.В. Пыхалова, У.А. Баламедова

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

(Астраханский государственный технический университет)
e-mail: arturappazov@yandex.ru, npihalova@mail.ru, ulya-1323@mail.ru

В настоящей работе предложено использовать экстракционную очистку N-метилпирролидоном для облагораживания дизельных топлив. При этом достаточно подвергнуть экстракции наиболее тяжелую часть исходной широкой дизельной фракции с последующим ее компаундированием с соответствующей легкой частью с целью доведения значений цетанового числа, содержания серы и ароматических углеводородов в дизельном топливе до требований класса Евро-3.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, дизельное топливо, цетановое число, ароматические углеводороды, содержание серы, N-метилпирролидон

В связи с переходом нефтеперерабатывающей промышленности России на выпуск топлив, соответствующих экологическим стандартам Евро-3 и Евро-4, главными проблемами на пути к достижению требуемых показателей качества дизельных топлив становятся трудности по достижению требуемых значений цетанового числа, содержания серы и полициклических ароматических углеводородов [1].

В настоящее время проблема по доведению цетанового числа до оптимального значения решается за счет добавления высокоэффективных присадок [2,3], а снижение концентрации ароматических углеводородов обеспечивается за счет облегчения конца кипения дизельного топлива, что сокращает его ресурсы, а также неблагоприятно сказывается на таком показателе, как вязкость. Содержание серы в дизельном топливе обычно понижают, подвергая его гидроочистке. Для этой цели предложены высокоэффективные катализаторы, позволяющие получать дизельные топлива с содержанием серы менее 50 ppm [4]. Изучена активность катализаторов гидродесульфирования, синтезированных на основе молибденовых гетерополисоединений 12-го ряда, в реакции гидрогенолиза трудноудаляемого при гидроочистке тиофена. Показана более высокая эффективность таких катализаторов в сравнении с катализаторами на основе традиционного парамолибдата аммония [5]. Однако при всем этом не могут быть значительно улучшены такие показатели, как содержание полициклических ароматических углеводородов и цетановое число.

В то же время существует такой метод облагораживания дизельных фракций, как жидкостная экстракция, который может применяться как для повышения цетанового числа, так и для сни-

жения содержания серы [6] и ароматических углеводородов [7].

В качестве промышленных экстрагентов для селективной очистки средних фракций нефти наиболее часто рекомендуются диоксид серы, фурфурол, N-метилпирролидон и ДМФА, что можно объяснить их низкой стоимостью и наличием налаженного производства [7].

Большинство предложенных растворителей высокотоксичны, что значительно увеличивает опасность производства, где они могут применяться.

Наименее токсичным из всех приведенных растворителей является N-метилпирролидон (ПДК в воздухе рабочей зоны 100 мг/м³). Его растворяющая способность в отношении ароматических углеводородов выше, чем у фурфурола, ДМФА и ДМСО. В литературе имеются данные о том, что N-метилпирролидон является одним из лучших экстрагентов ароматических углеводородов [7]. Вместе с тем применение N-метилпирролидона в процессах экстракционной очистки дизельных фракций сдерживается его относительно высокой температурой кипения (204,2°C), лежащей в пределах выкипания самих дизельных фракций, что затрудняет регенерацию N-метилпирролидона из его растворов методом ректификации.

Известно, что наиболее трудноудаляемые в процессе гидроочистки сернистые соединения - соединения тиофенового ряда, а также полициклические ароматические углеводороды - концентрируются в тяжелой части дизельных фракций. Так, например, температуры кипения бензтиофена и дибензтиофена составляют соответственно 221°C и 332°C, α - и β -метилнафталинов - 244,8°C и 241°C соответственно, а диметилнафталинов - варьируются в пределах от 261°C до 270°C. В ре-

акциях гидрогенолиза, протекающих в процессах гидроочистки дизельных топлив, наименее активными являются соединения тиофенового ряда, представленные бензтиофеном, дибензтиофеном, алкилдибензтиофенами и диалкилдибензтиофенами. Их доля в составе серосодержащих соединений дизельных фракций достигает 50 – 60 %, что в пересчете на серу и при общем ее содержании около 1,2 %(масс.) составляет 0,3 – 0,7%(масс.). Указанные причины являются предпосылками к тому, чтобы подвергать жидкостной экстракции не всю дизельную фракцию, а только наиболее тяжелую ее часть с последующим компаундированием с легкой гидроочищенной дизельной фракцией.

В настоящей работе исследовалась широкая дизельная фракция, полученная на газоперерабатывающем заводе ООО «Газпром добыча Астрахань». Ее показатели качества приведены в табл. 1.

Из исходной широкой фракции 180-350°C были выделены 3 образца тяжелых фракций с пределами выкипания: 260-350°C (образец №1), 280-350°C (образец №2) и 300-350°C (образец №3).

Таблица 1

Характеристика дизельной фракции 180-350 °С газоперерабатывающего завода ООО «Газпром добыча Астрахань»

Table 1. Characteristic of 180-350 °С diesel fraction of ООО «Gasprom dobycha Astrakhan» gas-processing plant

Наименование показателя	Значение
Цетановое число	47,2
Плотность при 20°C, г/см ³	0,8330
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	67
Массовая доля общей серы, %	0,182
Фракционный состав:	
температура начала кипения, °С	186
50% перегоняется при температуре, °С	235
96% перегоняется при температуре, °С	325

Выход этих фракций составил соответственно 31,5, 21,0 и 12,6% масс. от исходного сырья. Для выделенных фракций были определены зависимости критической температуры растворения ($T_{кр.}$) в N-метилпирролидоне от его концентрации ($C_{N-мп}$) в объемных процентах (рисунок).

Полученные зависимости позволили определить температурные пределы, в которых возможно использование жидкостной экстракции N-метилпирролидоном для очистки каждого из образцов тяжелой дизельной фракции.

Для проведения экстракции были выбраны соотношения растворитель:сырье из области концентраций растворителя, соответствовавших наибольшим значениям критической температуры растворения, с целью наиболее полного разделения рафинатного и экстрактного растворов. Температуру экстракции выбирали в соответствии с практическими рекомендациями, согласно которым она должна быть на 25-30°C ниже критической температуры растворения (табл. 2).

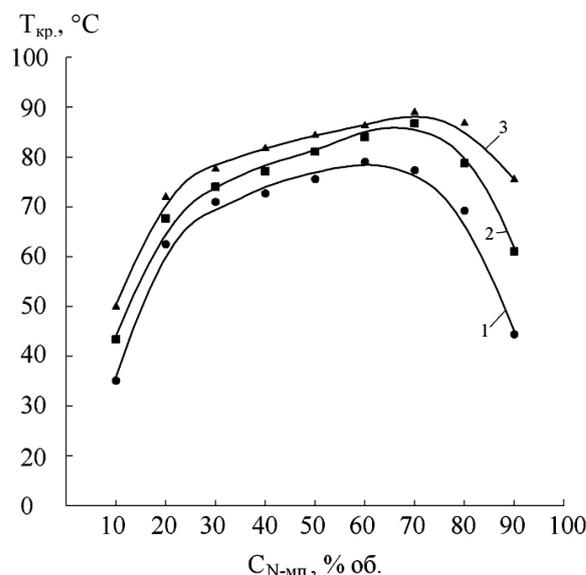


Рис. Зависимость критической температуры растворения $T_{кр.}$ образца фракции в N-метилпирролидоне от его концентрации $C_{N-мп}$. 1 – образец №1; 2 – образец №2; 3 – образец №3
Fig. The dependence of dissolution critical temperature $T_{кр.}$ of fraction sample in the N-methylpyrrolidone on its concentration $C_{N-мп}$. 1 – sample №1; 2 – sample №2; 3 – sample №3

Таблица 2

Условия проведения жидкостной экстракции
Table 2. Proceeding conditions of liquid extraction

№ образца	Массовое соотношение растворитель:сырье	Температура экстракции, °С	Время контакта, мин
1	1,22	50	5
2	1	60	5
3	1	65	5

Жидкостная экстракция проводилась на лабораторной установке, которая представляла собой делительную воронку, оснащенную мешалкой и нагревательной рубашкой. Образец тяжелой дизельной фракции перемешивали с выбранным по графику (рис.) количеством N-метилпирролидона в делительной воронке в течение 5 минут при соответствующей температуре.

Полученная смесь отстаивалась при этой температуре без перемешивания еще в течение 15 минут, а затем из нее экстрактный и рафинатный

растворы отбирались в соответствующие приемники. Из экстрактного и рафинатного растворов методом ректификации в среде азота под вакуумом был отогнан N-метилпирролидон. Полученные рафинаты были смешаны с соответствующими легкими компонентами исходной широкой дизельной фракции в том же соотношении, в котором они были выделены. Для рафинатов и приготовленных из них дизельных фракций были определены цетановые числа, содержание ароматических углеводородов и содержание серы (табл. 3).

Таблица 3

Сравнение показателей качества исходной и приготовленных дизельных фракций

Table 3. Comparison of quality indexes of initial and prepared diesel fractions

Наименование показателя	Исходная дизельная фракция 180-350°C	Дизельная фракция, приготовленная из рафината жидкостной экстракции образца		
		№1	№2	№3
Цетановое число	47,2	61,6	54,5	50,8
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	20,8	17,9	19,2	20,3
Массовая доля общей серы, %	0,182	0,024	0,027	0,029

Показатель цетанового числа определяли экспресс-методом с помощью прибора СПВ 1.00, содержание ароматических углеводородов рассчитывали с помощью известных эмпирических формул на основе данных о показателях преломления и плотности исследуемых продуктов [8], содержание серы определяли ламповым методом.

Как видно из табл. 3, в результате экстракционной очистки тяжелой дизельной фракции во всех случаях снижается содержание серы и ароматических углеводородов, а цетановое число возрастает.

На основе проведенных экспериментов было установлено, что в случае экстракционной очистки фракции 280-350°C с последующим ее компаундированием с соответствующей легкой фракцией потери в виде экстракта минимальны и

составили 5,6% от исходного сырья. При этом качественные показатели широкой дизельной фракции существенно улучшились: цетановое число повысилось на 7,3 пункта, содержание серы снизилось в 6,7 раз, а содержание ароматических углеводородов понизилось на 1,6%.

Таким образом, в настоящей работе показано, что с целью облагораживания дизельных фракций возможно использование такого малотоксичного и высокоэффективного растворителя, как N-метилпирролидон. При этом достаточно осуществить экстракцию нежелательных компонентов только из наиболее тяжелой части дизельной фракции (280-350°C) с последующим ее компаундированием с соответствующей легкой частью, чтобы довести цетановое число, содержание серы и ароматических углеводородов в дизельной фракции до требований класса Евро-3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Постановление Правительства РФ от 27.02.2008г. №118 об утверждении технического регламента "О требованиях к бензинам, дизельному топливу и отдельным горюче-смазочным материалам"; Decision of RF Government from 27.02.2008 №118 on statement of technical regulation "On requirements to petroleum, diesel fuel and certain fuel and lubrication materials".
2. Ланчаков Г.А. Патент РФ № 2280068.2006; Lanchakov G.A. Patent RF N 2280068.2006 (in Russian).
3. Магарил Е.Р., Афанасьев Е.П. Патент РФ № 2231539.2004; Magaril E.R., Afanasyev E.P. Patent RF N 2231539.2004 (in Russian).
4. Климов О.В. Патент РФ №2312886.2007; Klimov O.V. Patent RF N 2312886.2007 (in Russian).
5. Никульшин П.А., Томина Н.Н., Ишутенко Д.И., Пимерзин А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 9. С. 51-55; Nikul'shin P.A., Tomina N.N., Ishutenko D.I., Pimerzin A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 9. P. 51-55 (in Russian).
6. Гайле А.А. N-метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: ХИМИЗДАТ. 2005. 354 с.; Gaiyle A.A. N-methylpyrrolidone. Preparation, Properties and Application as Selective Solvent. SPb.: KHMIZDAT. 2005. 354 p. (in Russian).
7. Красногорская Н.Н., Габдикеева А.Р., Грушевенко А.Э., Хлесткин Р.Н. Экстракция средних нефтяных фракций. М.: Химия. 1989. 72 с.; Krasnogorskaya N.N., Gabdikееva A.R., Grushevenko A.E., Khlestkin R.N. Extraction of Middle Oil Fractions. M.:Khimiya. 1989. 72 p. (in Russian).
8. Руководство по анализу нефтей. Л.: Недра. 1966. 299 с.; Oil Analysis Guide. L.: Nedra. 1966. 299 p. (in Russian).

С.В. Казак, Л.Я. Царик, А.В. Рохин, А.Ю. Федорин

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЭТИЛФУМАРАТА В ПРИСУТСТВИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

(Иркутский государственный университет)

e-mail: kazak@innocom.ru; tsarik@chem.isu.ru; irkrav66@gmail.com; info@innocom.ru

Представлены результаты радикальной полимеризации диэтилфумарата в присутствии ионной жидкости этилпиридиний бис[(трифторметил(сульфонил)]имид, с инициаторами – 2,2'-азобис(изобутиронитрил) и пероксид бензоила. Показана зависимость выхода полимера от мольного соотношения ионная жидкость : диэтилфумарат, типа и количества инициатора, а также продолжительности процесса.

Ключевые слова: ионные жидкости, радикальная полимеризация, диэтилфумарат, этилпиридиний бис[(трифторметил(сульфонил)]имид, спектры ЯМР

Ионные жидкости (ИЖ) – это органические соли, жидкие при комнатной температуре. В состав ИЖ входит объемный органический катион и неорганический или органический анион [1].

Повышенное внимание к ИЖ обусловлено наличием у них следующих специфических свойств: широкий интервал жидкого состояния ($>300^{\circ}\text{C}$) и низкие температуры плавления; хорошая растворяющая способность по отношению к разнообразным неорганическим, металлоорганическим и органическим соединениям и полимерам природного и синтетического происхождения; каталитическая активность, обуславливающая повышение селективности органических реакций и выхода целевого продукта; нелетучесть, возможность многократного использования; экологичность. Эти свойства ионных жидкостей особенно привлекательны для синтеза полимеров [2].

Сопоставление результатов полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА) в ИЖ с данными, полученными без их применения, показывает, что при прочих одинаковых условиях степень полимеризации полимеров, синтезированных в ИЖ, почти на порядок выше, чем в среде молекулярного органического растворителя. Кроме этого, в ионной среде скорость реакции в несколько раз превышает скорость полимеризации без ИЖ. Большие молекулярные массы и высокие скорости процесса, особенно в случае ММА, объясняются уменьшением вероятности побочных реакций в органических солях [3].

Особо выделяются ионные жидкости с анионом бис[(трифторметил(сульфонил)]имида, данный анион придает ИЖ ряд уникальных качеств, таких как гидрофобность и как следствие легкое выделение и очистка ИЖ; высокая растворяющая способность к различным типам мономеров и полимеров, инициаторам и т.п.; каталитиче-

ская активность по отношению к реакции полимеризации. ИЖ с анионом бис[(трифторметил(сульфонил)]имида, использовалась при полимеризации виниловых мономеров [2].

Именно поэтому ИЖ этилпиридиний бис[(трифторметил(сульфонил)]имид впервые использовалась для полимеризации диэтилфумарата.

Диэтилфумарат (ДЭФ) является малоактивным мономером в радикальной полимеризации, выход полидиэтилфумарата (ПДЭФ) в реакции полимеризации менее 35 масс. % (инициатор 2,2'-азобис(изобутиронитрил) (АИБН)) [4, 5].

Цель работы: синтез ионной жидкости – этилпиридиний бис[(трифторметил(сульфонил)]имид, и изучение радикальной гомополимеризации диэтилового эфира фумаровой кислоты в присутствии этой ионной жидкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пиридин, хранившийся над КОН, перегонялся, использовалась фракция с $T_{\text{к}}=115 - 115,5^{\circ}\text{C}$. Этилбромид перегонялся, использовалась фракция с $T_{\text{к}}=39,0 - 39,5^{\circ}\text{C}$.

Синтез ИЖ этилпиридиний бис[(трифторметил(сульфонил)]имид. В коническую колбу на 50 мл с обратным холодильником, при перемешивании, последовательно внесли 4,78 г (0,06 моль) пиридина и 4,24 г (0,04 моль) этилбромид. Смесь нагревали с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 1 часа (происходило постепенное помутнение смеси). Затем добавили калиевую соль бис[(трифторметил(сульфонил)]имида в количестве 12,5 г (0,04 моль), перемешивали в течение 2 часов на кипящей водяной бане. Промывали полученную ИЖ этилпиридиний бис[(трифторметил(сульфонил)]имид дистиллированной водой до исчезновения в промывных водах бромид-ионов (проба с нитратом серебра). Выход 3,27 г (21,5 %).

Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре Bruker DPX-400 на рабочих частотах 400 МГц (^1H) и 100 МГц (^{13}C). В качестве растворителя использовались CCl_4 и CDCl_3 .

По данным спектров ЯМР, в этилпиридиний бис[(трифторметил(сульфонил)]имиде примесей не обнаружено.

Полимеризация диэтилфумарата. Диэтилфумарат перегоняли в вакууме, использовалась фракция с $T_{\text{к}} = 110^\circ\text{C}$ (27 мм. рт. ст.). Чистота мономера подтверждена методом газожидкостной хроматографии. 2,2'-Азобис(изобутиронитрил) (АИБН) и пероксид бензоила (ПБ) очищали по известным методикам.

Полимеризацию проводили в ампулах. В ампулу помещали инициатор, ионную жидкость и диэтилфумарат, затем реакционная смесь продувалась аргоном в течение 15 мин, ампула запаивалась. Реакция проводилась при 80°C . По истечении определенного времени полимеризации ампула охлаждалась, вскрывалась и реакционная смесь высаживалась в большое количество дистиллированной воды. При этом ИЖ растворялась в воде, а полимер выделялся в виде хлопьев. Далее полученные полимеры промывались дистиллированной водой и сушились до постоянной массы в вакууме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезирована ИЖ этилпиридиний бис[(трифторметил(сульфонил)]имид (схема 1).

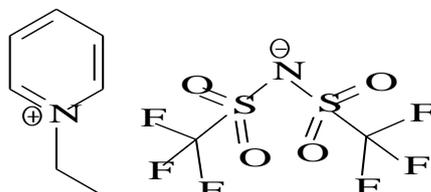


Схема 1
Scheme 1

Для получения ИЖ был использован двухстадийный метод. Первой стадией синтеза является кватернизация пиридина этилбромидом (схема 2). На второй стадии полученная соль взаимодействовала с калиевой солью бис[(трифторметил(сульфонил)]имиды ($[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{NK}$) с образованием ионной жидкости – этилпиридиний бис[(трифторметил(сульфонил)]имид (схема 3).

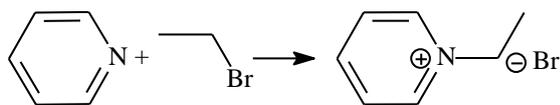


Схема 2
Scheme 2

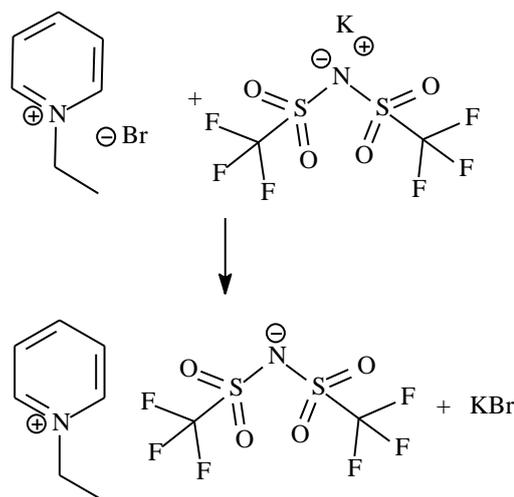


Схема 3
Scheme 3

Сравнительно невысокий выход ИЖ этилпиридиний бис[(трифторметил(сульфонил)]имид обусловлен потерями при отмывке следов бромида дистиллированной водой, т.к. ИЖ хорошо растворяет неорганические соли, и для их удаления требуется значительное количество воды, в которой ИЖ немного растворима. Высокий выход ИЖ можно получить, используя более гидрофобный катион.

Этилпиридиний бис[(трифторметил(сульфонил)]имид: ^1H ЯМР (CDCl_3), δ 1,58 (т, 3H, CH_3), 4,58 (к, 2H, CH_2), 7,97 (т, 2H, CH), 8,45 (т, 1H, CH), 8,74 (д, 2H, CH).

Таблица 1

Элементный анализ этилпиридиний бис[(трифторметил(сульфонил)]имиды
Table 2. Elemental analysis of ethylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide

	C	H	F	N	S
Рассчитано, %	27,84	2,6	29,36	7,21	16,52
Найдено, %	27,97	2,57	28,65	7,22	16,88

Таблица 3

Полимеризация диэтилфумарата (температура 80°C)
Table 2. Polymerisation of diethyl fumarate (temperature 80°C)

№	Мольное соотношение мономер:ИЖ	Инициатор	Концентрация инициатора, масс.% (от мономера)	Время полимеризации, час	Выход полимера, %
1	-	АИБН	1	24	7,9
2	1:1	АИБН	1	4	8
3	1:1	АИБН	2	4	15
4	1:0,5	АИБН	1	4	14,5
5	1:0,5	АИБН	2	4	22
6	1:0,5	АИБН	1	24	29
7	1:0,5	АИБН	2	24	33
8	1:0,25	АИБН	2	24	41
9	1:0,05	АИБН	2	24	22
10	1:0,25	ПБ	2	24	82
11	1:0,167	ПБ	2	24	27

По данным табл. 2 ИЖ 9-этилпиридиний бис[(трифторметил(сульфонил)имид) оказывает сильное влияние на полимеризацию ДЭФ, выход полимера повысился в 3,5 раза по сравнению с полимеризацией без ИЖ: в оп. 1 выход 7,9 %, а в оп. 6 выход 29 %. С увеличением концентрации АИБН в оп. 4 и 5, выход полимера возрастает с 14,5 % в оп. 4, до 22 % в оп. 5. Из данных таблицы следует, что в изученных условиях максимальный выход полимера получен при соотношении мономер:ИЖ равном 1:0,25 оп. 8 с АИБН и оп. 10 с ПБ. При снижении концентрации ИЖ до 1:0,05 в оп. 9 выход падает до 22 %.

Тип инициатора влияет на выход полимера: при полимеризации в присутствии ИЖ, максимальный выход полимера (оп. 10 – 82 %) был получен при использовании ПБ, в сравнении с той же концентрацией АИБН в оп. 8 (выход 41 %).

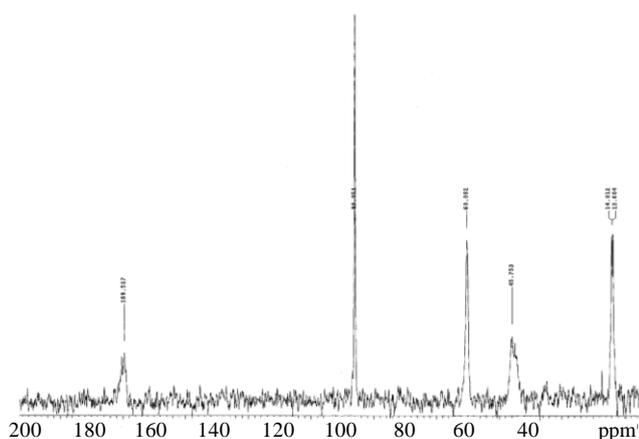


Рис. Спектры полидиэтилфумарата ¹³C ЯМР (CCl₄), 13,81 (CH₃), 60,09 (CH₂), 45,78 (CH), 169,52 (C=O).
Fig. Poly(diethyl fumarate) spectrums: ¹³C NMR (CCl₄), 13,81 (CH₃), 60,09 (CH₂), 45,78 (CH), 169,52 (C=O)

В соответствии с данными (рис. 1) ЯМР спектроскопии в полимере присутствуют звенья диэтилового эфира фумаровой кислоты в *цис*- и *транс*-конформациях.

Предполагаемый механизм действия ИЖ на процессы радикальной полимеризации диэтилфумарата представляет совокупность влияния следующих факторов: ИЖ является уникальным растворителем, в котором молекулы растворенного вещества ведут себя как в газе, следовательно, в ИЖ ДЭФ и растущий макрорадикал существуют без сольватной оболочки, а при полимеризации без ИЖ молекулы ДЭФ сольватированы. В ИЖ может понижаться энергия иницирования и роста цепи [2]: относительно высокие вязкости ИЖ

приводят к диффузионно-контролируемому обрыву цепи. Время жизни радикалов в ионной среде больше, чем в сильно полярных растворителях [6]. В полимере ДЭФ, полученном радикальной полимеризацией в присутствии ИЖ, отношение *транс:цис*-конформеров по данным метода ЯМР составляет 70:30, тогда как в полимере ДЭФ, полученном радикальной полимеризацией без ИЖ, отношение *транс:цис*-конформеров 50:50. Ранее в работах, отношение конформеров не рассматривалось. Можно предположить, что при радикальной полимеризации ДЭФ на стадии иницирования и роста цепи ИЖ стабилизируют *транс*-конформацию растущего макрорадикала, и именно эта стабилизация способствует росту цепи. Данный механизм согласуется с фактом о том, что более высокий выход диалкилфумаратов получается при наличии в сложноэфирном фрагменте молекулы объемных групп, способствующих *транс*-конформации растущего макрорадикала. Нами показано, что диэтилфумарат полимеризуется в присутствии ИЖ, а диэтилмалеинат, в сравнимых условиях, не способен давать полимер.

Для полимера (оп. 10) получено значение характеристической вязкости в этилацетате равное $[\eta]=0,069$ дл/г, что свидетельствует о низкой молекулярной массе полидиэтилфумарата.

Впервые получен полимер диэтилфумарата радикальной полимеризации в присутствии ионной жидкости с выходом выше, чем без ионной жидкости. Применение ИЖ в радикальной полимеризации диэтилфумарата является перспективным, т.к. в дальнейшем полученные результаты исследования могут быть использованы для полимеризации широкого круга трудно полимеризующихся мономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wasserscheid P., Welton T.** Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH. 2003. 364 p.
2. **Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С.** // Химия высокомолекулярных соединений. 2006. № 3. С. 40-42;
Vygodskiy Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S. // Khim. Vysokomolekulyarnykh. Soedineniy. 2006. N 3. P. 40-42. P. 40-42 (in Russian).
3. **Zhang H., Hong K., Mays J.W.** // Polymer Preprints. 2001. V. 42. N 2. P. 583.
4. **Otsu T., Matsumoto A.** // Acta Polymerica. 1988. V. 39. N 1/2. P. 6.
5. **Царик Л.Я., Федорин А.Ю., Уманец В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 91-94;
Tsarik L.Ya., Fedorin A.Yu., Umanets V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 2. P. 91-94 (in Russian).
6. **Benton M.G., Brazel C.** // Polymer Preprints. 2002. V. 43. N 2. P. 881.

Кафедра высокомолекулярных соединений и органического синтеза

О.А. Федяева

ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА НА ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Cd_xHg_{1-x}Te$

(Омский государственный технический университет)

e-mail: phisicem@omgtu.ru

Представлены результаты исследования каталитических свойств полупроводниковых материалов $CdTe$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в реакциях гидрирования оксидов углерода. Методами газовой хроматографии, химического анализа, ИК-спектроскопии, электрофизическим, измерения $pH_{ТНЗ}$ и неводного кондуктометрического титрования показано, что основным продуктом гидрирования является формальдегид. Подтвержден ударный механизм совместной адсорбции $CO + H_2$ и $CO_2 + H_2$ с участием промежуточных соединений в виде гидрокарбониллов, формильных лигандов и формиатных структур.

Ключевые слова: адсорбция, активные центры, механизм адсорбции, каталитическое гидрирование

Каталитическое гидрирование оксидов углерода используется для удаления следов CO и CO_2 из обогащенных водородом газов в промышленном синтезе аммиака [1], при синтезах метанола и Фишера-Тропша. Как правило, каталитическое гидрирование на промышленных катализаторах протекает при высоких температурах (453-487 К), что обуславливает необходимость поиска новых катализаторов.

Реакции гидрирования оксидов углерода представляют для нас интерес не только как модельные реакции, но и реакции, имеющие определенное практическое значение в связи с разработкой каталитических методов очистки технологических газов и создания автоматических газоанализаторов промышленных выбросов. В литературе рассматривается взаимодействие смесей $CO + H_2$ и $CO_2 + H_2$ на металлах, оксидах, нанесенных биметаллических катализаторах [2]. Что касается алмазоподобных полупроводников ($GaAs$, $ZnSe$, $ZnTe$) и их твердых растворов, то сведения о совместной адсорбции указанных газовых смесей и результаты каталитических испытаний приведены в монографии [3].

Целью данной работы явилась оценка активности полупроводниковых катализаторов $CdTe$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в реакциях гидрирования оксидов углерода. Этому предшествовали исследования индивидуальной и совместной адсорбции газов CO , H_2 , CO_2 на указанных полупроводниках, в результате которых были выявлены температурные области наибольшей химической адсорбции компонентов и их наибольшего взаимодействия в смеси. Наличие активного компонента в смеси (водорода в смеси $CO + H_2$ и углекислого газа в смеси $CO_2 + H_2$) свидетельствует в пользу осуществления ударного механизма совместной адсорбции газов. При этом водород образует с молекулами CO формильные лиганды и гидрокарбониль-

ные структуры, а с молекулами CO_2 – формиатные структуры.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реакции гидрирования осуществляли на проточно-циркуляционной установке [2] в интервале температур 293-513 К. Скорость циркуляции составляла 56 мл/мин. Состав продуктов реакции контролировали хроматографически. Разделение газов осуществляли на колонках, заполненных силикагелем и цеолитом 5А. Идентификацию неизвестных хроматографических пиков осуществляли подачей элюента, выходящего из хроматографической колонки, в приборы с 0,01 н раствором H_2SO_4 и последующим его фотометрическим анализом на содержание формальдегида и метанола [4].

Катализаторы представляли собой монокристаллы $CdTe$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ с размерами зерен 0,25-0,5 мм. Газы-реагенты (CO , CO_2 , H_2) получали по известным методикам [5].

Кислотно-основные свойства поверхности образцов $CdTe$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ изучали методами определения pH точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$) и неводного кондуктометрического титрования [6]. О зарядовом состоянии поверхности судили по изменению сопротивления объемных монокристаллов в интервале температур 293-525 К.

Изменение химического состояния поверхности $CdTe$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в условиях гидрирования оксидов углерода контролировали методом Фурье-ИК-спектроскопии. ИК спектры снимали на приборе «Престиж» фирмы Shimadzu в диапазоне волновых чисел 500–4000 cm^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1, 2 представлены результаты хроматографического анализа состава продуктов каталитического гидрирования CO и CO_2 на $CdTe$ и

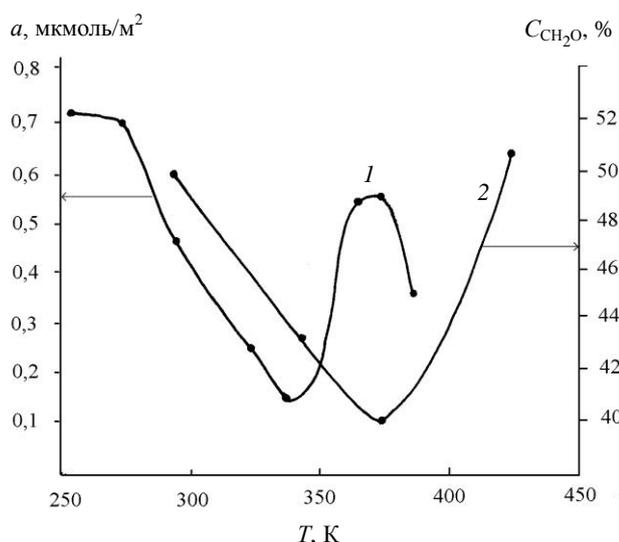


Рис. 1. Изобара адсорбции CO + H₂ при P = 8 Па (1) и температурная кривая изменения стационарной концентрации формальдегида в реакции гидрирования CO (2) на Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te

Fig. 1. The adsorption isobar of CO + H₂ under P = 8 Pa (1) and temperature curve of stationary concentration change of formaldehyde in the hydrogenation reaction of CO (2) on the Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te

Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te. Основной продукт гидрирования - формальдегид (CH₂O). Присутствие формальдегида в исходных газовых смесях обусловлено термодинамической возможностью взаимодействия оксидов углерода и водорода при комнатной температуре. В целом, в изученном интервале темпе-

ратур CdTe и Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te “катализируют” реакцию образования формальдегида. Так, концентрация формальдегида в конвертируемой газовой смеси на Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te изменяется в соответствии с изобарой совместной адсорбции CO + H₂ (рис. 1). При этом максимуму химической адсорбции смеси CO + H₂ при 360 К отвечает минимальный выход формальдегида.

В продуктах взаимодействия CO и H₂ на CdTe помимо формальдегида регистрируется CO₂ в очень малых концентрациях (<0,5 об. %). При гидрировании монооксида углерода на Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te углекислый газ не выделяется.

Продуктом гидрирования CO₂ на Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te при температурах выше 293 К является газообразный формальдегид. На CdTe основным продуктом конверсии смеси CO₂ + H₂ является формальдегид с примесями водорода, углекислого газа, C₃H₆ (≤0,5 об. %). Специально проведенные исследования показали отсутствие каталитического разложения формальдегида на CdTe и Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te.

Появление CO₂ в продуктах гидрирования CO и увеличение концентрации водорода (табл. 1) можно объяснить взаимодействием CO с адсорбированной на поверхности CdTe и Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te атмосферной водой:

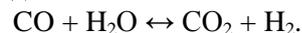


Таблица 1

Состав продуктов каталитического гидрирования CO на CdTe и Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te
Table 1. Products composition of catalytic hydrogenation of CO on CdTe and Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te

T, К	Состав газовой смеси, об. %						
	Катализатор CdTe				Катализатор Cd _{0,2} Hg _{0,8} Te		
	CH ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	CH ₂ O	H ₂	CO
Исходная смесь	38,31	3,53	2,47	0	45,04	8,93	7,2
293	39,85	6,34	0	0,42	49,97	1,16	0,06
343	-	-	-	-	43,43	9,33	0,18
373	50,45	6,09	0	0,2	39,62	9,24	0,19
423	43,93	4,31	0	0,22	50,82	4,29	0
473	42,73	3,67	0	0,49	-	-	-
513	55,65	1,34	0,11	0,22	-	-	-

Таблица 2

Состав продуктов каталитического гидрирования CO₂ на CdTe и Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te
Table 2. Products composition of catalytic hydrogenation of CO₂ on CdTe and Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te

T, К	Состав газовой смеси, об. %						
	Катализатор CdTe				Катализатор Cd _{0,2} Hg _{0,8} Te		
	CH ₂ O	H ₂	CO ₂	C ₃ H ₆	CH ₂ O	H ₂	CO ₂
Исходная смесь	41,72	2,9	2,22	0	34,69	6,15	1,99
293	47,03	0	0,36	0	48,87	0	0
333	41,65	0,4	0,6	0	-	-	-
348	-	-	-	-	50,97	0	0
373	47,36	0,57	0,65	0	42,17	0	0
403	-	-	-	-	48,6	0	0
423	44,44	0,66	0,87	0,5	50,2	0	0
469	49,15	0,35	0,25	0,17	-	-	-

Так, согласно ИК-спектроскопическим исследованиям, интенсивность полос поглощения CO_2 ($2311 - 2377 \text{ см}^{-1}$) и H_2O ($3100 - 3600 \text{ см}^{-1}$) не изменяется при впуске в кювету с образцами CdTe и $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ смеси газов $\text{CO} + \text{H}_2$ (1:1). В свою очередь, усиление интенсивности полос поглощения газообразного CO ($2120, 2150 \text{ см}^{-1}$) при впуске смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (2:1) указывает на обратимость данной реакции.

Необходимым дополнением для подтверждения высказанных соображений явилось изучение кислотных свойств поверхности образцов CdTe и $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ методами определения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ и неводного кондуктометрического титрования после экспозиции их в средах различных газов (CO_2 , CO , смесях $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ и $\text{CO} + \text{H}_2$). Результаты расчета концентраций кислотных центров, отвечающих скачкам на дифференциальных кривых кон-

дуктометрического титрования, и значения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ представлены в табл. 3. Анализ полученных данных показал, что взаимодействие CO и CO_2 с адсорбированной на CdTe атмосферной водой приводит к появлению на поверхности дополнительных типов кислотных центров Бренстеда. Неизменность значений концентраций кислотных центров для вторых пиков на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования позволяет отнести их к координационно-ненасыщенным атомам кадмия (центры Льюиса). Изменение концентрации центров Льюиса и значительная очистка поверхности CdTe и $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ от бренстедовских центров в реакциях гидрирования CO и CO_2 подтверждают образование в ходе этих реакций газообразных продуктов и участие в процессах гидрирования координационно-ненасыщенных атомов кадмия.

Таблица 3

Значения концентрации кислотных центров на образцах CdTe и $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ после различных обработок
Table 3. Acid sites concentrations on samples of CdTe and $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ after various treatments

Вид обработки	Значение концентрации кислотных центров $\cdot 10^4$, г-экв/г						$\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$
	Номер пика						
	1	2	3	4	5	6	
CdTe							
Хранение на воздухе	1,94	3,01	5,74	28,0	-	-	7,34
Адсорбция водорода	-	-	-	-	-	-	6,78
Адсорбция CO	0,35	3,01	4,01	7,23	9,27	-	6,66
Адсорбция $\text{CO} + \text{H}_2$	2,07	2,92	-	-	-	-	6,18
Адсорбция CO_2	0,92	3,01	4,63	5,99	9,08	11,89	6,0
Адсорбция $\text{CO}_2 + \text{H}_2$	9,88	11,34	-	-	-	-	6,44
$\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$							
Адсорбция $\text{CO} + \text{H}_2$	7,72	20,65	31,41	35,63	-	-	3,25
Адсорбция $\text{CO}_2 + \text{H}_2$	1,49	23,69	38,42	-	-	-	3,29

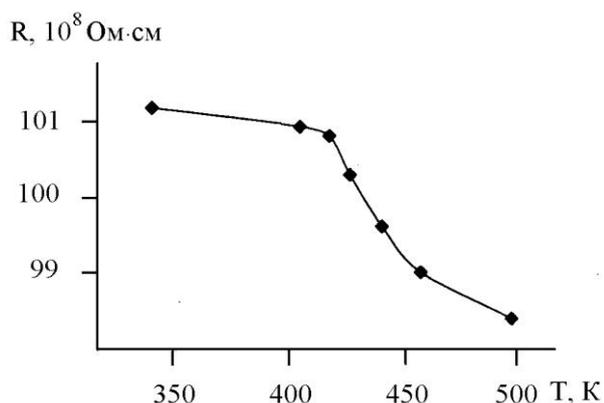
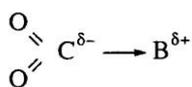


Рис. 2. Изменение сопротивления монокристалла p-CdTe с температурой в аргоне
Fig. 2. The resistance change of p-CdTe mono crystal in argon vs temperature

Смещение значений $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ CdTe от слабощелочной в слабокислую область, а CdHgTe в кислую область при адсорбции CO_2 , CO , $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2$ указывает на образование в изучаемых

адсорбционных процессах промежуточных соединений в виде гидрокарбониллов, формильных лигандов и формиатных структур.

Электрофизические исследования показали, что в среде аргона сопротивление p-CdTe при нагревании уменьшается (рис. 2, 3), соответственно область пространственного заряда в нем заряжается положительно, а поверхность - отрицательно. Анализируя состав продуктов каталитического гидрирования оксидов углерода, ИК спектры, результаты исследования кислотных свойств поверхности, температурные кривые изменения сопротивления p-CdTe, можно заключить, что отрицательное зарядение поверхности обусловлено накоплением на ней частиц типа CO_2^- (полоса 794 см^{-1} в ИК спектре). За образование анион-радикала CO_2^- ответственны кислотные (электронно-акцепторные) свойства молекулы CO_2 , которая вступает в дативную связь с основными центрами поверхности В, обладающими избыточной электронной плотностью:



При этом происходит перенос электрона, локализованного на близлежащей вакансии, на адсорбированную молекулу CO_2 [5].

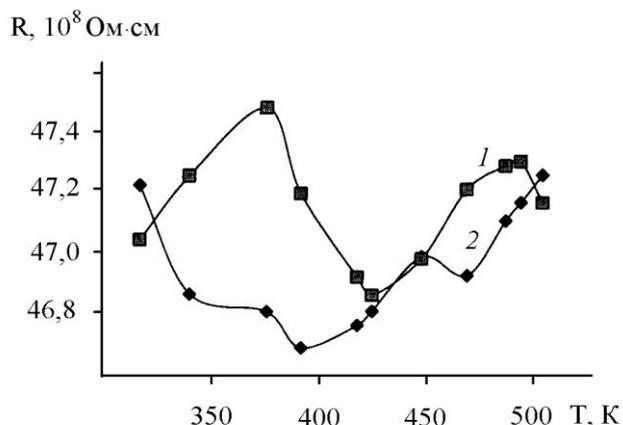


Рис. 3. Изменение сопротивления p-CdTe в реакциях гидрирования CO_2 (1), CO (2)

Fig. 3. The resistance change of p-CdTe in reactions of CO_2 (1), CO (2) hydrogenation

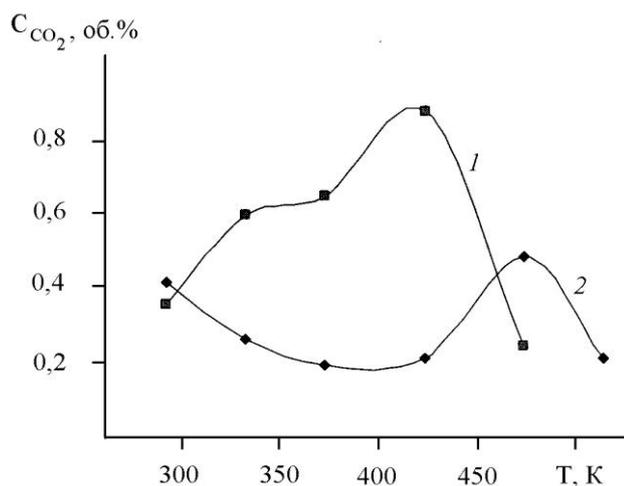


Рис. 4. Температурные кривые изменения концентрации CO_2 в реакции гидрирования CO_2 (1), CO (2) на CdTe

Fig. 4. Temperature curves of CO_2 concentration change in hydrogenation reactions of CO_2 (1), CO (2) on CdTe

ВЫВОДЫ

Обращает на себя внимание соответствие между электронными и каталитическими свойствами поверхности CdTe. Так, наблюдается аналогия в закономерностях изменения концентрации CO_2 в реакциях гидрирования оксидов углерода

(рис. 4) и изменениями сопротивления p-CdTe с температурой (рис. 3). Из отмеченного соответствия следует, что в реакциях гидрирования оксидов углерода принимают участие ион-радикалы CO_2^- , которые могут блокировать активные центры, ответственные одновременно за адсорбцию и поверхностные электронные уровни. Изменение концентрации этих частиц на поверхности CdTe и $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ оказывает существенное влияние на протекание каталитических реакций гидрирования оксидов углерода.

Каталитические исследования реакций гидрирования оксидов углерода подтвердили ударный механизм совместной адсорбции $\text{CO} + \text{H}_2$ и $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ на CdTe и $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$. При этом образованию формальдегида и других побочных газообразных продуктов предшествуют стадии с участием промежуточных соединений в виде гидрокربониллов, формильных лигандов и формиатных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будейкина Е.В., Моисеев М.М., Моисеева И.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 48-50.
Budeykina E.V., Moiseev M.M., Moiseeva I.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 6. P. 48-50 (in Russian).
2. Хенрици-Оливе Г., Оливе С. Химия каталитического гидрирования CO. Пер. с англ. М.: Мир. 1987. 248 с.;
Henritsi-Olive G., Olive S. Chemistry of CO catalytic hydrogenation. M.: Mir. 1987. 248 p. (in Russian).
3. Кировская И.А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы: Монография. Омск: Изд-во ОмГТУ. 2004. 272 с.;
Kirovskaya I.A. Catalysis. Semi-conductor catalysts. Omsk: OmGTU. 2004. 272 p. (in Russian).
4. Минх А.А. Справочник по санитарно-гигиеническим исследованиям. М.: Изд-во «Медицина». 1973. 200 с.
Minh A.A. Spravochnik po sanitarno-gigienicheskim issledovaniyam. M.: Izd-vo «Medicina». 1973. 200 p. (in Russian).
5. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М: Госхимиздат. 1963. 420 с.;
Raporport F.M., Il'inskaya A.A. Laboratory methods of pure gases obtaining. M: Goskhimizdat. 1963. 420 p. (in Russian).
6. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ. 1984. 186 с.;
Kirovskaya I.A. Surface properties of diamond like semiconductors. Gases adsorption. Irkutsk: IGU. 1984. 186 p. (in Russian).

Ф.Ф. Чаусов, И.С. Казанцева, Р.Г. Акашкина, С.П. Кузькина, Р.М. Закирова

АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ И КОРРОЗИИ

(Удмуртский государственный университет)
e-mail: chaus@uni.udm.ru

Проведено сравнительное исследование молекулярной структуры ингибиторов солеотложений и коррозии методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Показано, что ингибиторы отличаются степенью протонирования фосфонатных групп и содержанием неорганических примесей, что и приводит к ранее выявленному значительному различию их эксплуатационных показателей. Сделан вывод о сохранении при координации фосфонатной группы локализованной π -связи и об отсутствии у координированной фосфонатной группы тройной оси симметрии.

Ключевые слова: ингибиторы солеотложений, ингибиторы коррозии, комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты с цинком, ИК спектр, рентгеноструктурный анализ

Сравнительным исследованиям ингибиторов солеотложений и коррозии в настоящее время заслуженно уделяется значительное внимание. Наиболее авторитетными специалистами убедительно доказано [1 – 3], что наиболее эффективными ингибиторами солеотложений, одновременно обеспечивающими защиту стали от коррозии в нейтральных и слабощелочных средах, являются комплексы органофосфоновых кислот с цинком.

В работе [4] проведено сравнительное исследование эксплуатационных показателей эффективности фосфонатоцинкатных ингибиторов различных производителей. Наиболее интересны результаты исследования 1-гидроксиэтилидендифосфонатоцинката натрия производства двух предприятий – ООО «Экоэнерго» (г. Ростов-на-Дону) по ТУ 2439-005-24210860-2007 (образец №1) и ОАО «Химпром» (г. Новочебоксарск) по ТУ 2439-451-05763441-2004 (образец №2). Производители обоих продуктов позиционируют их как натриевую соль цинкового комплекса 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Между тем количественные показатели степени защиты образцов стали марки ВСт3сп от солеотложений и коррозии в идентичных условиях и при идентичной дозе ингибитора, рассчитываемой по декларируемой предприятием изготовителем концентрации, оказались различными (табл. 1). Мы полагаем, что это обусловлено выпадением значительной части активного вещества или веществ образца №2 в осадок в процессе транспортирования и хранения, что может быть вызвано частичным разложением продукта.

Представители предприятия-производителя – ОАО «Химпром» в своей работе [5] придерживаются мнения о том, что продукт не разлагает-

ся, а выпадает в осадок конгруэнтно. Свое мнение обосновывают тем, что по данным химического анализа осадка его состав соответствует эмпирической формуле $\text{Na}_{2,5}\text{H}_{0,5}[\text{Zn}(\text{ОЭДФ})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что близко к основному веществу.

Таблица 1

Степень защиты образцов стали от солеотложений и коррозии в воде с жесткостью 9,2 мг-экв/дм³ образцами ингибиторов №1 и №2

Table 1. The protection degree of steel samples against scale and corrosion in water with hardness value of 9.2 mg-eqv/L with the samples of inhibitors №1 and №2

Образцы ингибитора	Степень защиты стали марки ВСт3сп							
	от солеотложений, %				от коррозии, %			
	75°C		150°C		75°C		150°C	
	3 мг/л	5 мг/л	10 мг/л	20 мг/л	3 мг/л	5 мг/л	10 мг/л	20 мг/л
№1	87,2	94,0	95,5	98,0	82,2	92,0	80,7	93,2
№2	63,1	68,0	37,2	55,0	43,2	53,0	46,0	48,3

Однако количественный анализ не позволяет определить состав внутренней и внешней координационных сфер комплексного соединения. Достаточно подсчитать электрические заряды ионов, входящих в приведенную в [5] «формулу осадка», чтобы обнаружить нарушение требования электронейтральности:



Это позволяет сделать достаточно уверенное заключение, что осадок – не индивидуальное химическое соединение с приведенной формулой, а смесь нескольких веществ.

Таким образом, вопрос о составе и струк-

туре промышленно выпускаемых ингибиторов коррозии и солейотложений, а главное, о природе образующегося при хранении осадка не вполне прояснен, и актуально более детальное изучение состава и структуры промышленно выпускаемых ингибиторов солейотложений. Выяснение деталей молекулярной структуры цинковых комплексов органофосфоновых кислот важно для выявления причины различия эксплуатационных показателей этих препаратов и определения путей повышения качества ингибиторов солейотложений и коррозии.

Опубликованы работы по исследованию молекулярной структуры комплексов 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты с *d*- и *p*-элементами [6 – 8]. Однако строение цинкового комплекса было исследовано только методом спектроскопии КР в водном растворе [9].

В настоящей работе изложены результаты исследования ингибиторов, выпускаемых по ТУ 2439-005-24210860-2007 (образец №1) и по ТУ 2439-451-05763441-2004 (образец №2).

Для сравнения стабильности при хранении был приготовлен 25% водный раствор порошкообразного образца №1 и совместно с образцом №2 выдержан в темном месте при отсутствии внешних воздействий в течение шести месяцев при температуре 20°C. При этом раствор образца №1 не помутнел и не образовал осадка, а образец №2 помутнел и из него выпал обильный хлопьевидный осадок светло-желтого цвета. Выпадение осадка из образца №2 наблюдается и при эксплуатации дозирующего оборудования для ингибиторов на объектах теплоэнергетики, причем осадок выпадает настолько обильно, что часто забивает даже достаточно широкие трубы.

После этого образец №2 был расфракционирован путем фильтрования. Осадок, оставшийся на фильтре, был высушен до постоянной массы при комнатной температуре, чтобы избежать любого изменения его структуры и состава. Жидкая фракция была выпарена, а выделившееся из нее основное вещество также было высушено до постоянной массы при температуре 105±2°C.

ИК спектры пропускания суспензий указанных веществ в вазелиновом масле (нуйоле) в области частот от 2800 до 400 см⁻¹, полученные дифференциальным методом на двухлучевом ИК-спектрометре ИКС-29, представлены на рис. 1. Погрешность измерений по шкале волновых чисел в диапазоне 2800–1200 см⁻¹ не превышает ± 0,1%, в диапазоне 1200–400 см⁻¹ – ± 0,15%. Фрагментарность спектрограмм, не снижающая их достоверности и информативности, объясняется использованием нуйола в качестве иммерсионной среды при подготовке образцов.

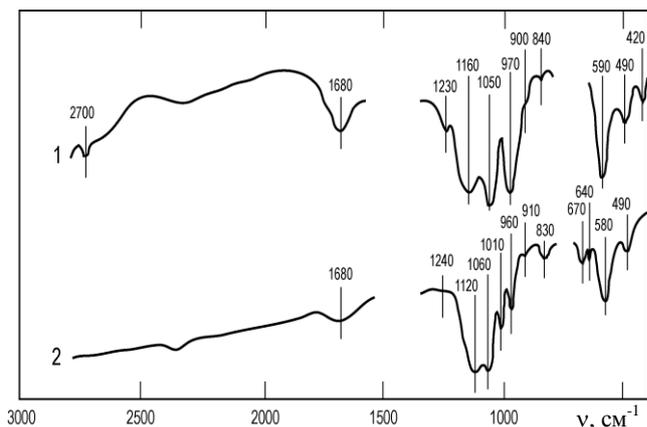


Рис. 1. ИК спектры образца №1 (кривая 1) и образца №2 (кривая 2)

Fig. 1. IR spectra of sample №1 (curve 1) and the sample №2 (curve 2)

Можно заключить, что основное вещество в обоих случаях представляет собой комплекс ОЭДФ с Zn. Это подтверждается тем, что полученные спектры близки к колебательному спектру цинкового комплекса ОЭДФ, полученному ранее методом спектроскопии КР [9], а также хорошей корреляцией с описанными в литературе ИК и КР-спектрами комплексов ОЭДФ с Cr(II), Cr(III), Zr и Ge [6 – 8].

Полосы поглощения при 1680 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям воды, присутствующей в продукте. Полосы поглощения при 420 и 480–490 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям связей О–P–O. Интенсивная полоса при 580–590 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связи Zn–O. Это подтверждается не только аналогичным отнесением соответствующей полосы в работе [9], но и расчетом. В работе [6] показано, что частота валентных колебаний связи Cr–O в кристаллическом комплексе ОЭДФ с Cr(II) составляет $\nu_{Cr-O} \approx 640-650 \text{ см}^{-1}$. Как известно [10], в приближении гармонического осциллятора частота валентных колебаний составляет

$$\nu = (2\pi)^{-1}(k/m^*)^{1/2}, \quad (1)$$

где k – силовая константа химической связи, определяемая распределением электронной плотности, $m^* = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – эффективная масса осциллятора, выражаемая через массы колеблющихся атомов m_1 и m_2 . Исходя из близости структуры внешних электронных оболочек Cr(II) и Zn, можно предположить, что в первом приближении $k_{Cr-O} \approx k_{Zn-O}$ и, следовательно, $\nu \propto (m^*)^{-1/2}$. При таком допущении частота валентных колебаний связи Zn–O может быть оценена из известных значений атомных масс хрома m_{Cr} и цинка m_{Zn} по формуле

$$\nu_{Zn-O} \approx \nu_{Cr-O} [m_{Cr}(m_{Zn} + m_O) / m_{Zn}(m_{Cr} + m_O)], \quad (2)$$

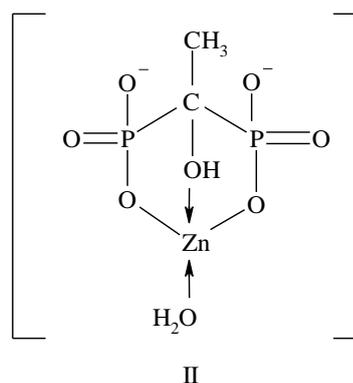
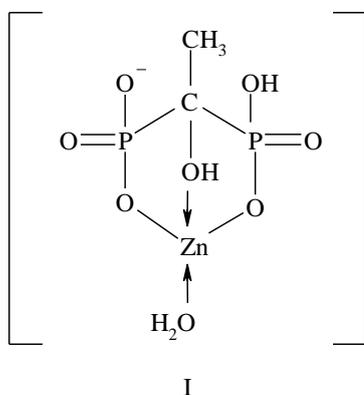
что дает $\nu_{Zn-O} \approx 620 \text{ см}^{-1}$. Смещение к 580–590 см⁻¹ вызвано, по-видимому, большей электронной

плотностью, обусловленной заполнением $3d$ -оболочки Zn и влиянием группы PO_3 , в которую входит атом кислорода.

Полосы при $640\text{--}670\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связей C–P, при $830\text{--}840\text{ см}^{-1}$ – к валентным колебаниям связи C–C.

Полосы при $900\text{--}910$ и $960\text{--}970\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связи P–O(H) протонированных фосфонатных групп, что свидетельствует о том, что комплексы являются частично протонированными. Присутствующая только в спектре образца №2 полоса при 1010 см^{-1} относится к валентным колебаниям группы полностью депротонированной группы PO_3 ; в спектре образца №1 эта полоса не наблюдается. Полосы при $1050\text{--}1060$ и $1120\text{--}1160\text{ см}^{-1}$ относятся, соответственно, к симметричным и несимметричным валентным колебаниям группы PO_2 . В спектрах обоих препаратов присутствует полоса при $1230\text{--}1240\text{ см}^{-1}$, относящаяся к локализованной связи P=O. Это позволяет сделать вывод о том, что координация PO_3 -группы атомом Zn происходит с сохранением локализованной π -связи P=O, атомы кислорода в группе PO_3 не равноправны, а сделанный в работе [11] вывод о наличии у группы PO_3 оси симметрии третьего порядка не соответствует действительности. Отсутствие у фосфонат-иона оси симметрии третьего порядка подтверждается и работами по детальному исследованию структуры кристаллических комплексов органофосфоновых кислот с ионами магния, кальция, стронция, бария и цинка [12, 13].

В спектре образца №1 наблюдается также полоса поглощения при 2700 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связи (P)O–H, которая отсутствует у образца №2. Это позволяет сделать вывод о том, что основным веществом образца №1 является преимущественно протонированная форма комплекса ОЭДФ с цинком (I), а образец №2 содержит по преимуществу полностью депротонированный комплекс (II).



Вопрос о координации атомом цинка гидроксильного кислорода, как и ранее в работе [9], нельзя считать однозначно разрешенным. Уширение полосы связи (P)O–H при 2700 см^{-1} указывает на участие протона в водородной связи. Однако, как и ранее в работе [14], не представляется возможным однозначно решить вопрос о том, является ли эта водородная связь внутри- или межмолекулярной.

Исследование структуры осадка, выпавшего при хранении образца №2, проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-6 в CoK_α -излучении с длиной волны $\lambda = 1,79\text{ \AA}$ ($1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ м}$). Полученные данные обрабатывали и идентифицировали по стандартной методике [15]. Результаты исследования представлены на рис. 2 и в табл. 2. На рис. 2 представлена дифрактограмма осадка, выпавшего из образца №2. Основные дифракционные линии сопровождаются отметками межплоскостных расстояний d (Å), вычисленных по формуле Вульфа – Брэгга $d = \lambda/2\sin\Theta$ [16]. Из сопоставления с эталонными данными (табл. 2) можно сделать вывод, что осадок состоит в основном из гемипентагидрата фосфита цинка ($\text{ZnHPO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) и тригидрата моногидрофосфата цинка ($\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Все без исключения интенсивные дифракционные линии осадка относятся к стандартным дифрактограммам этих веществ с погрешностью менее $2 \cdot 10^{-12}\text{ м}$, а большинство линий – с погрешностью не более $5 \cdot 10^{-13}\text{ м}$, что свидетельствует о достоверной идентификации этих веществ в осадке. Примеси других веществ, например, ZnCO_3 , ZnO и NaHCO_3 , можно лишь предполагать.

Таблица 2

Идентификация кристаллических фаз в осадке
Table 2. Identification of crystalline phases in the precipitate

Межплоскостные расстояния, Å	
ZnHPO ₃ ·2,5H ₂ O	ZnHPO ₄ ·3H ₂ O
4,18	
	3,98
3,56	

	3,49
3,41	
	3,35
	3,29
	3,17
3,09	
	3,02
2,91	
2,80	
2,70	
	2,67
	2,59
	2,51
	2,47
	2,36
	2,23
2,21	
2,15	
2,06	
2,01	
	1,95
1,90	
1,81	

Примечание: значения межплоскостных расстояний, выделенные жирным шрифтом, совпадают с эталонными с погрешностью не более $5 \cdot 10^{-13}$ м, остальные — не более $2 \cdot 10^{-12}$ м

Note: The values of interplanar distances selected with bold are equal to standard with the error of no more than $5 \cdot 10^{-13}$ m, the other – no more than $2 \cdot 10^{-12}$ m

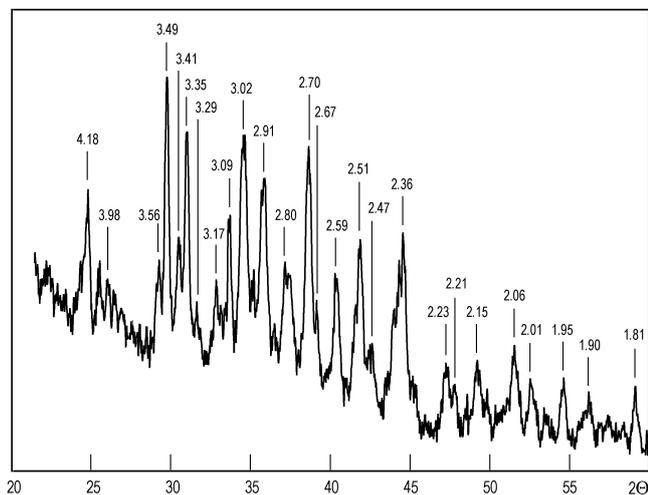


Рис. 2. Дифрактограмма осадка, выпавшего из образца №2
Fig. 2. The X-ray pattern of the precipitate depositing from sample №2

Возможно, фосфит и моногидрофосфат цинка образуются в образце №2 либо как побочный продукт в результате взаимодействия ионов цинка с фосфористой и фосфорной кислотами, присутствующими в продукте как примесь. С другой стороны, возможно и химическое разложение

вещества (II) с образованием указанных продуктов. Таким образом, происхождение в образце №2 веществ, образующих при хранении осадок, достоверно не выяснено. Однако отметим, что ни фосфит, ни моногидрофосфат цинка не обладают доказанными свойствами ингибиторов солеотложений, а ингибирующее действие моногидрофосфата цинка на коррозию черных металлов слабо выражено. Таким образом, осадок, выпадающий из образца №2, представляет собой не основное вещество, а смесь «балластных» примесей. Возможно, в осадке присутствует и примесь основного вещества, ответственная за повышенный фон некогерентно рассеянного излучения (рис. 2).

При нагревании или разбавлении образца №2 с выпавшим осадком возможно полное растворение осадка. Однако, как уже указано выше, входящие в состав осадка вещества не обладают свойствами ингибиторов. Реакция с участием веществ, входящих в осадок, ведущая к образованию основного вещества (II), также не представляется возможной. Поэтому растворение выпавшего осадка не может привести к повышению эффективности продукта как ингибитора солеотложений и коррозии. Более целесообразным представляется удаление выпавшего осадка путем фильтрации.

Очевидно, образование «балластных» примесей в образце №2 приводит к снижению выхода целевого продукта и, возможно, его частичному распаду при хранении. Это и определяет относительно более низкую эффективность этого препарата как ингибитора солеотложений и коррозии, по сравнению с образцом №1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. М.: Энергоатомиздат. 1999. 245 с.;
Balaban-Irmenin Yu.V., Lipovskikh V.M., Rubashov A.M. Protection from internal corrosion of pipes of water heat nets. M.: Energoatomizdat. 1999. 255 p. (in Russian).
2. Цуканова Т.В. Использование комплексных соединений при подготовке добавочной воды для оптимизации водно-химического режима водогрейных котлов и систем теплоснабжения. Автореф. дисс. ... к.т.н. М.: МЭИ. 2007. 20 с.;
Zukanova T. V. Usage of complex compounds at processing additional water for optimization of water-chemical regime of hot-water boilers and systems of heat supply. Extended abstract of dissertation for candidate of tech. science. M: MEI. 2007. 20 p. (in Russian).
3. Чаусов Ф. Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 63–67;
Chausov F. F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 5. P. 63–67 (in Russian).
4. Чаусов Ф.Ф. // Экология и промышленность России. 2009. № 2. С. 8–12;
Chausov F. F. // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2009. N. 2. P. 8–12 (in Russian).

5. **Тарасов С.Г., Дубровский А.Д.** // Новости теплоснабжения. 2008, № 10. С. 50–51;
Tarasov S. G., Dubrovskiy A. D. // Novosti teplosnabzheniya. 2008. N. 10. P. 50–51 (in Russian).
6. **Попова Т.В., Смотрина Т.В., Денисова О.Н., Аксёнова Н.В.** // Координационная химия. 2001. Т. 27. № 1. С. 42–45;
Popova T.V., Smotrina T.V., Denisova O.N., Aksenova N.V. // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2001. V. 27. N 1. P. 38–40.
7. **Jayswal A., Chudasama U.** // Turkish Journal of Chemistry. 2008. V. 32. № 1. P. 63–74.
8. **Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Александров Г.Г., Сергиенко В.С.** // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49. № 6. С. 928–937;
Seiyfullina I.I., Martsinko E.E., Aleksandrov G.G., Sergienko V.S. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2004. V. 49. N 6. P. 844–852 (in Russian).
9. **Мюнд Л.М., Бусько Е.А., Терехин С.Н., Бурков К.А.** // Журнал прикладной спектроскопии. 1989. № 3. С. 416–420;
Myund L.M., Bus'ko E.A., Terekhin S.N., Burkov K.A. // Journal of applied spectroscopy. 1989. V. 50. N 3. P. 285–288.
10. **Ферми Э.** Молекулы и кристаллы. М.: Гос. изд-во иностран. ли-ры. 1947. 264 с;
Fermi E. Molecules and crystals. Leipzig: Johann Ambrosius Barth. 1938. 234 p.
11. **Потапов С.А.** // Материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». М.: ИРЕА. 2003. С. 20–28;
Potapov S.A. // Proceedings of Conference “Modern technologies of water processing and equipment protection from corrosion and scale formation”. M.: IREA. 2003. P. 20–28 (in Russian).
12. **Demadis K.D., Katarachia S.D., Zhao H., Baran P., Raptis R.G.** // Crystal growth and design. 2006. V. 6. N 4. P. 836–838.
13. **Demadis K.D., Katarachia S.D.** // Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements. 2004. N 3. P. 627–648.
14. **Бусько Е.А., Мюнд Л.А., Терехин С.Н., Бурков К.А., Дятлова Н.М., Волкова Н.А.** // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. Вып. 3. С. 603–607;
Bus'ko E.A., Myund L.M., Terekhin S.N., Burkov K.A., Dyatlova N.M., Volkova N.A. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1988. V. 33. N 3. P. 603–607 (in Russian).
15. **Миркин Л. И.** Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз. 1961. 864 с;
Mirkin L.I. Handbook on X-ray analysis of poly crystals. M.: Fizmatgiz. 1961. 864 p. (in Russian).
16. **Вайнштейн Б. К.** Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М.: Наука. 1979. 384 с;
Vaiynshtein B.K. Modern Crystallography. V.1. Fundamentals of Crystals. Berlin: Springer Verlag. 1994. 416 p.

Кафедра физики твердого тела

УДК 66.011 : 66.047

А.А. Липин, А.Г. Липин, Д.В. Кириллов

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ И ДЕМОНОМЕРИЗАЦИИ ПОЛИАМИДА В АППАРАТЕ С КИПЯЩИМ СЛОЕМ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: piaxt@isuct.ru

Приведено математическое описание совмещенного процесса сушки и демомеризации полиамида в аппарате с кипящим слоем, позволяющее прогнозировать содержание влаги и низкомолекулярных соединений в гранулах полимера, температурный режим и продолжительность процесса. Проводится сопоставление результатов теоретических и экспериментальных исследований.

Ключевые слова: полиамид, сушка, демомеризация, математическое моделирование, кипящий слой

Полиамид-6, полученный по гидролитическому способу, содержит до 15 % низкомолекулярных соединений (НМС). Для обеспечения высокого качества формирования изделий из полиамида необходимо уменьшить содержание НМС в полимере. Извлечение НМС из полиамида основано на их способности растворяться в воде или других растворителях и интенсивно испаряться при температурах порядка 180°C из твердого или

расплавленного полимера. На этой основе разработаны следующие способы удаления НМС:

- 1) экстрагирование водой из гранулята полиамида;
- 2) обработка расплавленного полиамида перегретым водяным паром или инертным газом;
- 3) вакуумирование расплавленного полиамида;
- 4) обработка инертным газом (азотом) гранулята полиамида в псевдооживленном слое.

Способ удаления НМС экстрагированием водой наиболее распространен в промышленности. К недостаткам этого способа можно отнести большую продолжительность процесса (24 – 28 ч) и необходимость использования значительных производственных площадей. После экстракции НМС водой обязательна сушка полиамида (начальная влажность 12 – 15 %) до остаточного содержания влаги не более $0,03 \div 0,01$ %, что, в свою очередь, приводит к значительному увеличению продолжительности технологического цикла. Кроме того, весьма затратна технология регенерации капролактама из промывных вод [1].

При обработке гранулята полиамида азотом в псевдооживленном слое удается совместить стадии удаления НМС и сушки полимера.

Первые работы, посвященные экспериментальному исследованию такого процесса относятся к 60-м годам 20 века [2, 3]. Однако сложность совмещенного процесса затрудняет подбор технологических и конструктивных параметров оборудования и обуславливает актуальность разработки математической модели, адекватно описывающей процесс.

Согласно имеющимся данным, большая часть влаги удерживается в полиамиде физико-химическими связями, и процесс сушки лимитирован внутренним массопереносом [1]. Тем не менее, математическая модель должна описывать как первый, так и второй периоды сушки.

Математическое описание строилось по блочному принципу и включает два уровня иерархии: одиночная частица и аппарат в целом. Гранулы полиамида имеют форму коротких цилиндров со скругленными краями. В качестве геометрической модели использовалась сфера с эквивалентным диаметром, вычисляемым из условия равенства отношений поверхности к объему у модели и реальной гранулы.

Массоперенос компонентов в грануле описывается дифференциальным уравнением массопроводности:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \cdot \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right), \quad i=1, 2. \quad (1)$$

Условия однозначности включают начальное условие

$$C_i(r, 0) = C_{0,i}, \quad (2)$$

условие симметрии поля концентрации

$$\frac{\partial C_i(0, \tau)}{\partial r} = 0, \quad (3)$$

граничное условие

$$j_{m,i} = -D_i \rho \frac{\partial C_i(R, \tau)}{\partial r} = \beta_{p,i} (P_{n,i} - P_i). \quad (4)$$

Здесь C_i – концентрация i -го компонента; D_i – эффективные коэффициенты массопроводности; ρ – плотность гранул полиамида; $\beta_{p,i}$ – коэффициенты массоотдачи; r – текущий радиус; R – радиус гранулы; $P_{n,i}$, P_i – парциальные давления паров компонента i над поверхностью гранул и в газовой фазе, соответственно; i – номер компонента: 1 – вода, 2 – капролактама; τ – время.

Коэффициент массопроводности воды в твердом полиамиде находится по формуле [1]:

$$D_1 = 0,194 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-5175}{t + 273}\right). \quad (5)$$

Для определения коэффициента массопроводности капролактама использовалась зависимость:

$$D_2 = 0,556 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{43004(1 - 3,5 \cdot C_{кр})}{R_g(t + 273)}\right), \quad (6)$$

где $C_{кр}$ – среднеинтегральное значение концентрации капролактама в грануле; t – температура полимера; R_g – универсальная газовая постоянная.

Коэффициенты массоотдачи для компонентов при выражении движущей силы как разности парциальных давлений рассчитываются по формуле:

$$\beta_{p,i} = \beta_i \left[\frac{M_i}{22,4 P_0(t_2 + 273)} \right], \quad (7)$$

где M_i – молекулярные массы компонентов; β_i – значения коэффициентов массоотдачи с размерностью [м/с]; t_2 – температура газовой фазы; $T_0=273^\circ\text{K}$, $P_0=1,013 \cdot 10^5$ – температура и давление при нормальных физических условиях.

Вид математического описания на втором уровне иерархии определяется типом аппарата и используемыми модельными представлениями о структуре потоков. В случае сушилки с псевдооживленным слоем принимаются допущения о режиме идеального перемешивания твердой фазы и идеального вытеснения газовой фазы.

Величины коэффициентов массоотдачи рассчитывались по критериальному уравнению [4]:

$$\text{Nu} = 0,0087 \text{Re}^{0,84}. \quad (8)$$

$$\beta_i = \frac{\text{Nu} D_{r,i}}{d_{тр}}, \quad (9)$$

где Nu – диффузионный критерий Нуссельта; $D_{r,i}$ – коэффициенты молекулярной диффузии компонентов в газовой фазе; $d_{тр}$ – эквивалентный диаметр гранулы.

Коэффициенты молекулярной диффузии паров воды и капролактама в газовой фазе определялись по зависимостям вида:

$$D_{r,1} = 21,9 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{P_0}{P} \left(\frac{t_z + 273}{T_0} \right)^{1,5}, \quad (10)$$

$$D_{r,2} = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot (t_r + 273)^{1,5}}{P \cdot (v_{кл}^{1/3} + v_A^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_{кл}} + \frac{1}{M_A}}, \quad (11)$$

где P – давление в аппарате; $M_{кл}$, M_A – молекулярные массы, соответственно, капролактама и азота; $v_{кл}$, v_A – молярные объемы капролактама и азота.

Парциальные давления паров капролактама и воды над поверхностью гранул находились по формуле, использованной в работе [5]:

$$P_{n,i} = \gamma_i C_i(R, \tau) P_{нас,i}, \quad (12)$$

где γ_i – коэффициенты активности компонентов; $P_{нас,i}$ – давление насыщенных паров над чистыми компонентами; $C_i(R, \tau)$ – значения концентраций воды и капролактама на поверхности гранулы полиамида. Расчет парциального давления паров воды по формуле (12) проводится во второй период сушки при $\gamma_1 C_1(R, \tau) < 1$. В первом периоде сушки удаляется поверхностная влага и парциальное давление паров воды принимается равным давлению насыщенного водяного пара $P_{n,1} = P_{нас,1}$.

Давления насыщенных паров воды [6] и капролактама [1]:

$$P_{нас,1} = 617e^{\left(\frac{17,25t}{t+238}\right)}, \quad (13)$$

$$P_{нас,2} = 10^{\left(\frac{10,23 - 2958,22}{t+273}\right)}. \quad (14)$$

Среднеинтегральные значения концентраций компонентов в грануле полимера находились по формуле:

$$C_{i,cp} = \frac{3}{R^3} \int_0^R C_i(r, \tau) r^2 dr. \quad (15)$$

Парциальные давления паров компонентов в газовой фазе:

$$P_i = (28x_i P / M_i) / (1 + 28x_i / M_i), \quad (16)$$

где M_i – молекулярные массы компонентов; x_i – относительные массовые концентрации компонентов в газе; P – давление в аппарате.

Средние концентрации компонентов в газовой фазе рассчитываются как среднеарифметические:

$$x_i = 0,5(x_{H,i} + x_{K,i}), \quad (17)$$

где $x_{H,i}$, $x_{K,i}$ – начальная и конечная концентрация компонента i в газе.

$$x_{K,i} = (G_A x_{H,i} + J_{m,i}) / G_A, \quad (18)$$

где G_A – расход азота; $J_{m,i}$ – поток компонента i с поверхности гранул.

$$J_{m,i} = \beta_{p,i} (P_{n,i} - P_i) \pi d_{гр}^2 N_{гр}, \quad (19)$$

где $N_{гр}$ – число гранул в слое.

Таким образом, поток паров компонента с поверхности гранул в рассматриваемом случае зависит от средней по высоте псевдоожиженного слоя концентрации компонента в сушильном агенте (азоте). Это соответствует обычно используемому предположению о том, что при быстром равномерном перемещении по объему псевдоожиженного слоя частицы взаимодействуют именно с потоком газа со средними параметрами, а сушильный агент, в свою очередь, взаимодействует с материалом, имеющим некоторую среднюю температуру t .

Коэффициент температуропроводности полиамида имеет порядок $\sim 10^{-7}$ м²/с, коэффициенты диффузии воды и капролактама имеют порядок, соответственно, $\sim 10^{-10}$ и $\sim 10^{-11}$ м²/с. Таким образом, скорость релаксации температурного поля на 3 ÷ 4 порядка выше, чем у концентрационных полей. Учитывая это, принимаем допущение о равномерном распределении температуры внутри гранулы.

Температуру гранул находим из уравнения теплового баланса в дифференциальной форме:

$$c_{п,m} \frac{dt}{dt} = \alpha \pi d_{гр}^2 N_{гр} (t_{A,cp} - t) - \sum_i r_i^* J_{m,i}, \quad (20)$$

где $c_{п}$ – удельная теплоемкость полимера; α – коэффициент теплоотдачи от азота к гранулам; r_i^* – удельная теплота парообразования; τ – время; $t_{A,cp}$ – средняя температура азота; m – масса гранул в слое.

При принятых допущениях профиль температуры сушильного агента по высоте слоя соответствует экспоненциальной зависимости, поскольку поток теплоты на поверхность материала, имеющего неизменную по высоте среднюю температуру, пропорционален локальному значению температуры сушильного агента. Среднюю по высоте слоя температуру азота находим из уравнения [6]:

$$t_{A,cp} = t - \frac{t_{A,H} - t}{BH} (1 - e^{-BH}), \quad (21)$$

где $B = \frac{6\alpha(1-\varepsilon)\pi/4D_a^2}{c_A G_A d_{гр}}$; $t_{A,H}$ – начальная температура азота; H – высота слоя; c_A – теплоемкость азота;

D_a – диаметр аппарата; ε – порозность псевдоожиженного слоя.

Изложенная математическая модель соответствует периодическому процессу. Система уравнений математического описания решалась численным методом. Решение уравнения (1) осуществлялось конечноразностным методом с использованием неявной схемы. Экспериментально процесс сушки и демономеризации гранулирован-

ного полиамида в аппарате с псевдооживленным слоем изучали авторы статьи [2]. На рис. 1, 2 приведено сопоставление опытных данных (точки) и расчетов по математической модели (сплошные линии). Начальная температура сушильного агента (азота) составляет 195°C.

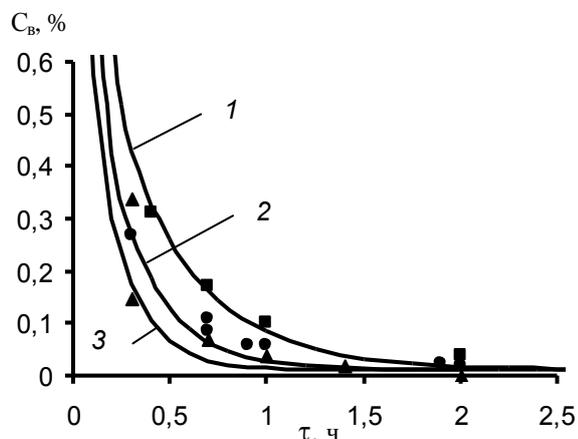


Рис. 1. Кривые сушки гранулированного полиамида. Эквивалентный диаметр частиц: 1 – 3,25 мм; 2 – 2,55 мм; 3 – 2,16 мм
Fig. 1. Drying curves of granulated polyamide. The granules equivalent diameter is: 1 – 3.25 mm; 2 – 2.55 mm; 3 – 2.16 mm

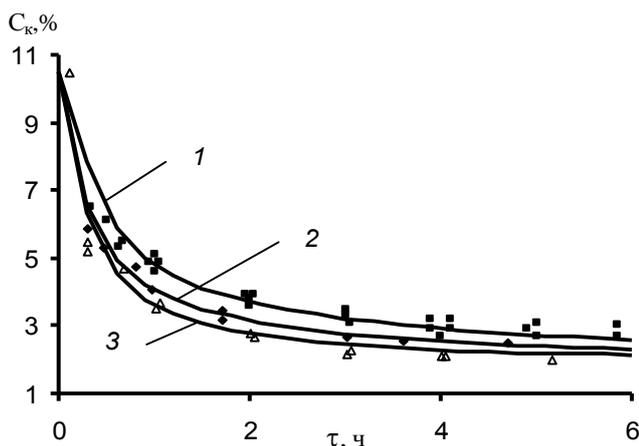


Рис.2. Изменение содержания НМС во времени процесса. Эквивалентный диаметр частиц: 1 – 3,25 мм; 2 – 2,55 мм; 3 – 2,16 мм

Fig. 2. The change of low-molecular-weight compounds content vs the time. The equivalent diameter of granules is: 1 – 3.25 mm; 2 – 2.55 mm; 3 – 2.16 mm

Сопоставление модельных прогнозов с опытными данными показывает их хорошее соответствие, что позволяет рекомендовать предложенную математическую модель для расчета процесса сушки и деполимеризации гранулированного полиамида-6 в токе азота в аппарате с псевдооживленным слоем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольф Л.А., Хайтин Б.Ш. Производство поликапроамида. М.: Химия, 1977. 208 с.;
Wolf L.A., Khaiytin B.Sh. Polyamide production. M.: Khimiya. 1977. 208 p. (in Russian).
2. Кремнев О.А., Боровский В.Р., Мишнаевский Л.М., Шаркова Н.А. // Хим. волокна. 1968. № 2. С. 68-70;
Kremnev O.A., Borovskiy V.R., Mishnaevskiy L.M., Sharkova N.A. // Khimicheskie volokna. 1968. N 2. P. 68-70 (in Russian).
3. Шибаева Л.Ф., Крохин Н.Г., Кавецкий Г.Д. // Хим. волокна. 1969. № 5. С. 8-10;
Shibaeva L.F., Krokhin N.G., Kavetskiy G.D. // Khimicheskie volokna. 1969. N 5. P. 8-10 (in Russian).
4. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдооживления. М.: Химия. 1967. 664 с;
Gelperin N.I., Aynshteyn V.G., Kvasha V.B. The bases of fluidization technique. M.: Khimiya. 1967. 664 p. (in Russian).
5. Липин А.А., Базаров Ю.М., Липин А.Г., Кириллов Д.В., Мизеровский Л.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 86-88;
Lipin A.A., Bazarov Yu.M., Lipin A.G., Kirillov D.V., Mizerovskiy L.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 86-88 (in Russian).
6. Фролов В.Ф. Моделирование сушки дисперсных материалов. Л.: Химия. 1987. 208 с;
Frolov V.F. Modeling dispersible materials drying. L.: Khimiya. 1987. 208 p. (in Russian).

А.Н. Беляков, В.П. Жуков, Н.С. Асташов

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АЭРОДИНАМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ

(Ивановский государственный энергетический университет)
e-mail: zhukov@home.ivanovo.ru

На основе уравнения Больцмана разработана математическая модель процесса аэродинамической классификации порошка в гравитационном аппарате, учитывающая влияние крупности частиц и концентрации порошка на эффективность разделения, приведены результаты расчетных исследований процесса аэродинамической классификации.

Ключевые слова: гравитационная классификация, математическая модель, уравнение Больцмана, концентрация порошка, крупность частиц

Одним из существенных факторов, влияющих на эффективность аэродинамической классификации, является концентрация твердой фазы в газовом потоке [1], которая в первую очередь определяется производительностью установки. Определение влияния производительности аппарата на показатели процесса классификации является актуальной задачей, стоящей перед химической и смежными отраслями промышленности, занимающимися переработкой сыпучих материалов.

Целью работы является разработка математической модели гравитационного аэродинамического классификатора, учитывающей влияние крупности частиц и концентрации твердой фазы в газовом потоке на характеристики процесса.

Объектом исследований является гравитационный аэродинамический классификатор, принципиальная схема которого представлена на рис. 1, а. Классификатор выполнен в виде вертикального вентилируемого канала [1], подача исходного порошка в который осуществляется через патрубок 1, а подача вентилирующего агента (газа) – через патрубок 2. Классификация частиц по размерам обусловливается действием на частицу противоположно направленных сил: силы тяжести и силы сопротивления воздуха. Мелкие частицы, для которых сила сопротивления существенно больше силы тяжести, уносятся из аппарата потоком воздуха через верхний патрубок 3. Более крупные частицы, для которых сила тяжести больше силы сопротивления, покидают аппарат через нижний патрубок 4. Концентрация твердой фазы в потоке существенно влияет на показатели процесса разделения [1]. Количественная оценка этого влияния представляется основной задачей исследования.

Для построения модели используется кинетическое уравнение Больцмана [2, 3], которое позволяет описывать эволюцию плотности распределения частиц по выбранным фазовым координатам при совместном протекании двух и более процессов. Считая материал идеально перемешанным в поперечном сечении аппарата, распределение частиц рассматривается вдоль вертикальной оси z , направление которой показано на рис. 1, б. Уравнение Больцмана в этом случае записывается в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial v f}{\partial z} + \frac{\partial a f}{\partial v} = f_c, \quad (1)$$

где $f(z, v, x, t)$ – искомая плотность распределения частиц по координате z , скорости v и размеру частиц x ; a – ускорение частиц; f_c – стоковый член уравнения, который описывает отвод или подачу материала в рабочий объем аппарата. Для

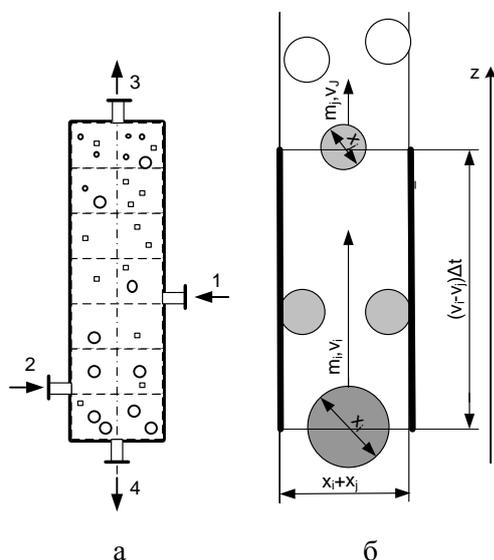


Рис. 1. Эскиз (а) и расчетная схема взаимодействия частиц в вертикальном газовом потоке (б) гравитационного аэродинамического классификатора: 1 – подача исходного порошка; 2 – подача воздуха; 3 – выход мелкого продукта и воздуха; 4 – выход крупного продукта

Fig. 1. Sketch (a) and computational scheme (б) of particles interaction in the vertical gas flow of gravity aerodynamic classifier: 1 – feed powder; 2 – air supply; 3 – output of fine product and air; 4 – output of coarse product

решения уравнения (1) необходимо определить ускорение или результирующую силу, действующую на частицу. Считается, что на частицу i -го класса крупности в газовом потоке вдоль оси z действуют сила тяжести mg , сила аэродинамического сопротивления F_c и сила обусловленная взаимодействием (столкновением) частиц в потоке F_{μ} . Согласно второму закону Ньютона проекция уравнения движения на ось z записывается в виде:

$$m_i a_i = -m_i g + (F_c)_i + (F_{\mu})_i, \quad (2)$$

где g – ускорение свободного падения, m – масса частицы.

После деления уравнения (2) на массу частицы выражение для ее ускорения принимает вид:

$$a_i = -g + \frac{(F_c)_i}{m_i} + \frac{(F_{\mu})_i}{m_i}. \quad (3)$$

Аэродинамическая сила сопротивления, отнесенная к массе частицы, (второе слагаемое в правой части уравнения (3)) находится для частицы сферической формы согласно [4]:

$$\frac{(F_c)_i}{m_i} = -\frac{3}{4} \frac{\rho_r}{\rho_m} \frac{c_f}{x_i} (v_i - w) |v_i - w|, \quad (4)$$

где w – скорость газа; ρ_r, ρ_m – плотность газа и плотность материала соответственно; $c_f = f(Re)$ – коэффициент аэродинамического сопротивления, зависящий от критерия Рейнольдса [4].

Для определения силы взаимодействия частиц в потоке (третье слагаемое в правой части (3)) используется подход, предложенный Г.Л. Бабухой [5]. Однако, полученная им зависимость [5] является частным случаем зависимости, представленной в статье. В связи с этим, выводу уточненной зависимости для силы взаимодействия и ее обсуждению уделяется особое внимание.

Расчетная схема взаимодействия частиц в вертикальном газовом потоке представлена на рис. 1, б. При выводе выражения для силы взаимодействия сначала рассматривается столкновение двух частиц i -го и j -го классов крупности. Затем учитывается число таких столкновений за рассматриваемый промежуток времени. После этого полученные результаты обобщаются на случай взаимодействия наблюдаемой частицы с частицами остальных классов крупности.

Взаимодействие двух частиц при их движении вдоль оси z считается центральным ударом. Скорость частицы i -го класса после удара определяется согласно [6] через скорости частиц до столкновения в виде:

$$v_i'' = \frac{m_j(1+k)v_j' + (m_i - km_j)v_i'}{m_i + m_j}, \quad (5)$$

где k – коэффициент восстановления скорости при ударе, верхние индексы «'» и «''» показывают скорости частиц до и после удара соответственно. Изменение импульса частицы при столкновении определяет импульс силы, действующей на выделенную частицу:

$$(v_i'' - v_i')m_i = (F_{\mu})_{ij} \Delta t. \quad (6)$$

Для вычисления числа столкновений частицы i -го класса с частицами j -го класса крупности обратимся к расчетной схеме, представленной на рис. 1, б. Считается, что с частицей сталкиваются частицы, попадающие внутрь цилиндра, выделенного на рис. 1, б жирными линиями. Основание цилиндра или сечение захвата определяется площадью круга с диаметром равным сумме диаметров рассматриваемых частиц: $\pi D^2 / 4 = \pi(x_i + x_j)^2 / 4$.

Высота выделенного цилиндра равняется произведению разности скоростей частиц на время $(v_i - v_j)\Delta t$. Объем рассматриваемого цилиндра находится как произведение площади его основания на высоту: $\pi(x_i + x_j)^2 / 4 (v_i - v_j)\Delta t$. Число частиц j -го класса, участвующих в столкновении с наблюдаемой частицей, определяется произведением объема цилиндра на счетную концентрацию частиц j -го класса в единице объема в данной точке фазового пространства. После подстановки (5) в (6) с учетом сделанных замечаний выражение для силы взаимодействия частиц двух классов крупности преобразуется к виду

$$\frac{(F_{\mu})_{ij}}{m_i} = -\frac{3}{2} \frac{(1+k)(x_i + x_j)^2}{x_i^3 + x_j^3} (v_i - v_j) |v_i - v_j| \beta(z, v, x_j), \quad (7)$$

где β_j – объемная концентрация частиц j -го размера в рассматриваемом фазовом объеме аппарата. Данная объемная плотность может быть выражена через массовую плотность распределения частиц $f(z, v, x)$, которая является решением уравнения Больцмана (1). Таким образом, сила взаимодействия частиц определяется через искомую функцию распределения, а уравнение (1) с учетом (7) относится к классу нелинейных уравнений. Следует отметить, что формула, полученная авторами [5], по структуре аналогична формуле (7). Принципиальное ее отличие от (7) заключается в использовании постоянной объемной концентрации для всего рабочего пространства аппарата. В выводе уточненной зависимости (7) показано, что данная концентрация является именно локальным, а не интегральным параметром процесса.

Частица выделенного i -го размера может сталкиваться с частицами разных размеров, которые двигаются с разными скоростями. Для определения результирующей силы необходимо про-

суммировать силы, действующие на частицу i -го класса со стороны других частиц:

$$\frac{(F_{\mu})_i}{m_i} = \frac{1}{m_i} \sum (F_{\mu})_{ij}. \quad (8)$$

Следует отметить, что формулы для описания силы взаимодействия частицы с воздухом (4) и силы взаимодействия частицы с другими частицами (7) имеют одинаковую структуру. Если в выражении (7) j -ю фракцию условно считать газом, то указанная зависимость может быть использована для теоретического вычисления (теоретической оценки) коэффициента аэродинамического сопротивления. Такой подход, с одной стороны, позволит протестировать формулу (7), а, с другой стороны, позволит теоретически определить коэффициент аэродинамического сопротивления воздуха в рамках сделанных допущений. Полагаем, что скорость воздуха равна скорости j -й фракции. Считаем, что размер молекулы воздуха много меньше размера наблюдаемой частицы $x_j = x_i$ или

$$\frac{(x_i + x_j)^2}{x_i^3 + x_j^3} \approx \frac{1}{x_i}.$$

Принимаем массовую плотность распределения для воздуха равной плотности воздуха $f_j = A\rho_r$, где A – параметр нормировки. Приравняв правые части уравнений (4) и (7), получаем аналитическое выражение для коэффициента аэродинамического сопротивления в виде

$$c_f = 2A(1+k).$$

Принимая для чистого воздуха коэффициент нормировки $A=1$ и диапазон значений коэффициента восстановления скорости при ударе равным $k = 0 \div 1$, вычисляем теоретический диапазон значений коэффициента аэродинамического сопротивления: $c_f = 2 \div 4$. Найденные значения попадают в диапазон экспериментальных [5] значений: $c_f = [0.24 \div 20]$. Полученные результаты позволяют считать теоретическую оценку коэффициента сопротивления весьма удачной.

Решение уравнения (1) с учетом (3), (4), (8) выполнено методом [7], в котором синтезированы метод объемных элементов и матричный метод, построенный на основе цепей теории Маркова. Основные расчетные соотношения метода и алгоритм его реализации подробно приводятся в работе [7].

Целью расчетных исследований является определение влияния крупности частиц и концентрации твердой фазы в потоке на показатели классификации материала. Фазовое пространство представлено трехмерным массивом ячеек, дискретные значения фазовых координат которого

задаются векторами $\mathbf{z} = [0,1 \ 0,2 \ 0,3 \ 0,4 \ 0,5 \ 0,6 \ 0,7 \ 0,8]$, м; $\mathbf{v} = [-2,8 \ -2,1 \ -1,4 \ -0,7 \ 0,01 \ 0,7 \ 1,4 \ 2,1 \ 2,8 \ 3,5]$, м/с; $\mathbf{x} = [1,35 \ 0,8 \ 0,45 \ 0,25 \ 0,165 \ 0,125 \ 0,05]$, мм. Подача исходного материала плотностью 2000 кг/м^3 осуществляется в точку фазового пространства с координатами $z_0=0,5$ м, $v_0=0,7$ м/с. Скорость вентилирующего газа плотностью $1,2 \text{ кг/м}^3$ составляет $3,5$ м/с.

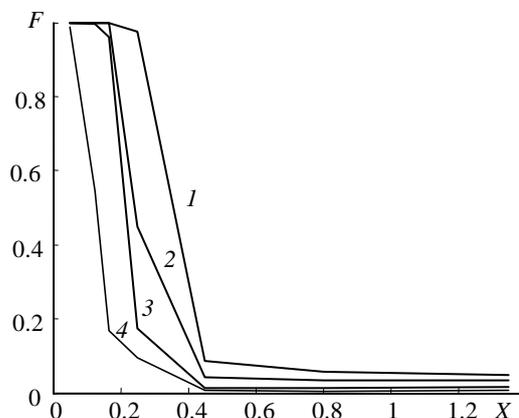


Рис. 2. Вид кривых разделения при различных концентрациях твердой фазы в потоке: 1-C=0; 2- 0,1; 3-0,2; 4-1 кг/м^3
Fig. 2. The shape of separation curves at various concentrations of solid phase in air flow: 1-C=0; 2- 0,1; 3-0,2; 4-1 kg/m^3

Наиболее информативной характеристикой процесса классификации является кривая разделения $F(x)$ или зависимость вероятности попадания в мелкий продукт от крупности частицы [4]. На рис. 2 приводится вид кривых разделения при различных концентрациях твердой фазы в потоке для исходного порошка со средним размером зерен равным 758 мкм . Анализ результатов показывает, что увеличение концентрации для выбранных условий приводит к монотонному уменьшению граничного размера разделения. Под граничным размером, согласно [4], понимается размер частицы, вероятность попадания которой в мелкий продукт равна $0,5$. Эффективность разделения, которая оценивается по коэффициенту полезного действия [4], с ростом концентрации также снижается, что хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований [1, 4, 5].

На втором этапе расчетных исследований оценивается влияние крупности частиц и концентрации на показатели разделения. На рис. 3 показаны зависимости граничного размера от концентрации твердой фазы для исходных продуктов разной крупности. Повышение концентрации мелкого продукта приводит к монотонному росту граничного размера разделения, а для крупного исходного порошка повышение концентрации приводит к монотонному уменьшению величины граничного размера. Данные результаты находят-

ся в хорошем соответствии с результатами экспериментальных исследований [1,4,5].

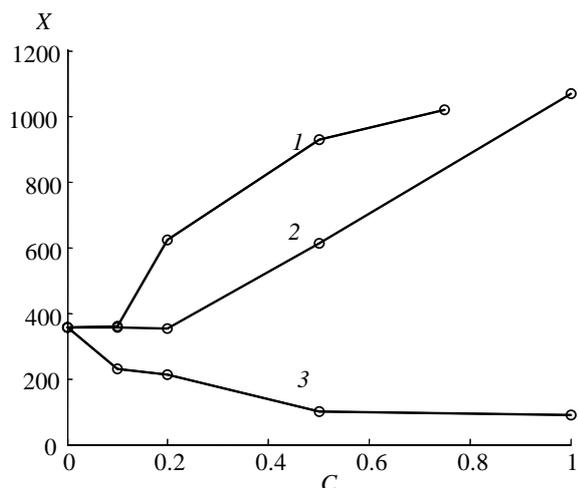


Рис. 3. Зависимость граничного размера (X_g , мкм) от концентрации твердой фазы (C , $\text{кг}/\text{м}^3$) для исходных продуктов с различными средними размерами зерен: 1-157; 2-455; 3-758 мкм

Fig. 3. The dependence of limit size (X_g , μm) on solid phase concentration (C , kg/m^3) for initial products with different average particle size: 1-157; 2-455; 3-758 μm

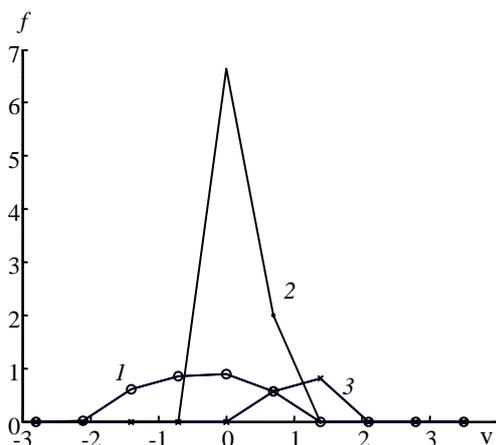


Рис. 4. Распределение частиц крупной (1), средней (2) и мелкой (3) фракций по скоростям (v , м/с)

Fig. 4. Particle velocity distribution for the coarse (1), intermediate (2), and fine (3) fractions (v , m/s)

На рис. 4 приведены результаты расчетного определения распределения частиц по скоростям в потоке. Вид этих распределений качественно соответствует распределению Максвелла

или распределению молекул газа по скоростям, что свидетельствует об аналогии в поведении частиц в потоке и молекул газа. Представленная аналогия показывает возможность применения подходов статистической физики к описанию поведения ансамбля частиц.

Таким образом, проведенные исследования позволили получить уточненное выражение для силы взаимодействия частиц в потоке, на основании которого провести теоретическую оценку величины коэффициента аэродинамического сопротивления и получить математическое описание и результаты расчетного исследования влияния концентрации и крупности частиц порошка на показатели эффективности гравитационной аэродинамической классификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барский М.Д. Гравитационная классификация зернистых материалов. М.: Недра. 1974. 232 с.; Barskiy M.D. Gravity classification of granular materials. M.: Nedra. 1974. 232 p. (in Russian).
2. Вулис Л.А. Теория и расчет магнетогазодинамических течений в каналах. М.: Атомиздат. 1971. 384 с.; Vulis L.A. Theory and calculation of magneto gas dynamic flows into channels. M.: Atomisdat. 1971. 384 p. (in Russian).
3. Жуков В.П., Беляков А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 114-117; Zhukov V.P., Belyakov A.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 11. P. 114-117 (in Russian).
4. Мизонов В.Е., Ушаков С.Г. Аэродинамическая классификация порошков. М.: Химия. 1989. 160 с.; Mizonov V.E., Ushakov S.G. Aerodynamic classification of powders. M.: Khimia. 1989. 160 p. (in Russian).
5. Бабуха Г.Л., Рабинович М.И. Механика и теплообмен потоков полидисперсной газовой смеси. Киев: Наукова Думка. 1969. 219 с.; Babukha G.L., Rabinovich M.I. Mechanics and heat transfer of flows of polydispersed particle-gas mixtures. Kiev. 1969. 219 p. (in Russian).
6. Лойцянский Л.Г., Лурье А.И. Курс теоретической механики. М.: Наука. 1983. 640 с.; Loityzanskiy L.G., Lurier A.I. Course of Theoretical Mechanics. M.: Nauka. 1983. 640 p. (in Russian).
7. Беляков А.Н., Жуков В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 108-111; Zhukov V.P., Belyakov A.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 108-111 (in Russian).

Кафедра прикладной математики

Е.А. Скичко, К.В. Кручинин, Э.Г. Раков, Э.М. Кольцова

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА И СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, НАНОВОЛОКОН

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

e-mail: zhenja_A@bk.ru, kolts@muctr.ru

Проведено моделирование кинетики синтеза углеродных нанотрубок, нановолокон методом каталитического пиролиза метана. Разработаны программы, позволяющие получать информацию о концентрации всех участвующих веществ в любой момент времени в любой точке реактора, а также моделировать рост и образование нанотрубок или нановолокон различной структуры.

Ключевые слова: каталитический пиролиз метана, углеродные нанотрубки, нановолокна, моделирование, структура

Углеродные нанотрубки и их разновидности – нановолокна, благодаря уникальному строению и свойствам в настоящее время обращают на себя все большее внимание многих ученых. Однослойные углеродные нанотрубки применяются, в основном, в электронике, а многослойные углеродные нанотрубки и нановолокна (рассматриваемые авторами статьи) широко используются при производстве композиционных материалов [1, 2]. Наиболее распространенный способ получения углеродных нанотрубок – каталитический пиролиз углеводородов. Состояние научных исследований в области математического моделирования синтеза нанотрубок методом каталитического пиролиза можно охарактеризовать двумя основными подходами:

- математическое моделирование образования и роста индивидуальных нанотрубок на микроуровне. При данном подходе моделируется рост отдельных нанотрубок, что позволяет оценивать морфологию продукта, получаемого в процессе синтеза;

- моделирование образования нановолокнистого углерода на макроуровне – напротив, не описывает морфологию образующегося продукта, однако позволяет количественно оценивать производительность различных аппаратов.

Наиболее распространенным углеводородом для получения нанотрубок, нановолокон является газ – метан.

Для изучения кинетики термохимического синтеза нанотрубок используется термовесовая установка с реактором периодического действия, представленная на рис. 1 (разработана на кафедре химической технологии углеродных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева). В кинетических экспериментах принимал участие сотрудник университета С.Н. Блинов.

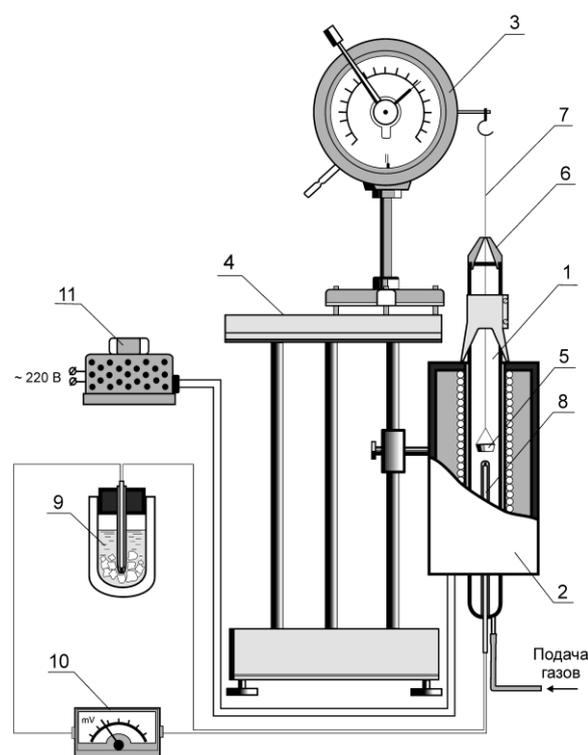


Рис. 1. Схема кинетической установки: 1 – кварцевый реактор (внутренний диаметр 34 мм); 2 – печь с резистивным нагревом; 3 – торсионные весы VT-500; 4 – штатив; 5 – контейнер из медной фольги; 6 – съемная крышка из фторопласта-4 с отверстием 2 мм для вывода газов; 7 – нихромовая нить; 8 – хромель-алюмелевая термопара; 9 – сосуд Дьюара со льдом и водой; 10 – милливольтметр В7-21А; 11 – ЛАТР

Fig. 1. Scheme of kinetic set-up: 1 – quartz reactor (internal diameter is 34 mm); 2 – furnace with resistive heating; 3 – torsion balance VT-500; 4 – support; 5 – container from copper foil; 6 – detachable cap from polytetrafluoroethylene with a hole of 2 mm for gases outlet; 7 – nichrome wire; 8 – chromel-aluminum thermocouple; 9 – Dewar bottle with ice and water; 10 – millivoltmeter, 11 – transformer

Эксперимент проводили на двух катализаторах: с низким и с высоким содержанием никеля при температурах 600, 650 и 700°C. В качестве

катализатора с низким содержанием никеля использовали катализатор Ni/La₂O₃ с содержанием никеля 23 мас.%. Катализатором с высоким содержанием никеля служил Ni/MgO, содержание никеля в котором составляло 90 мас.%. Катализаторы получали методом сжигания. В ходе эксперимента через фиксированные промежутки времени измеряли массу образовавшегося углеродного продукта.

В результате проведенных исследований [3] рассматривается наиболее распространенная в литературе кинетическая схема для описания процесса, которая имеет следующий вид:

1. $Kt + CH_4 = [CH_3-Kt] + H$
2. $[CH_3-Kt] + H = [CH_2-Kt] + H_2$
3. $[CH_2-Kt] + H = [CH-Kt] + H_2$
4. $[CH-Kt] + H = [C-Kt] + H_2$
5. $[C-Kt] = C_{НВ} + Kt$
6. $[C-Kt] = [C_A-Kt]$
7. $Kt + H_2 = [H-Kt] + H$
8. $[H-Kt] + H = Kt + H_2$

Под обозначением Kt в приведенной схеме подразумевается один активный центр на поверхности катализатора, на который может адсорбироваться одна молекула газофазного компонента.

В соответствии с приведенной кинетической схемой, механизм разложения метана на катализаторе проходит в несколько стадий. На первом этапе происходит диссоциативная адсорбция молекулы метана на поверхности катализатора с образованием адсорбированного метильного радикала $[CH_3-Kt]$ и атомарного водорода (реакция 1). Затем протекает последовательная дегидрогенизация адсорбированного метильного радикала до образования адсорбированного на поверхности катализатора атомарного углерода $[C-Kt]$ (реакции 2-4). Образовавшийся адсорбированный углерод может перейти в одно из двух возможных состояний: встроиться в структуру растущего НВ ($C_{НВ}$ в реакции 5), либо отложиться в виде аморфной (или графитизированной) фазы ($[C_A-Kt]$ в реакции 6). Во втором случае происходит так называемая блокировка поверхности катализатора, т.к. при этом не освобождаются активные центры на поверхности катализатора, и на этих центрах невозможно протекание дальнейших химических превращений. Параллельно с адсорбцией метана протекают и процессы адсорбции-десорбции водорода на поверхности катализатора (реакции 7 и 8).

Уравнения математического описания в общем виде можно разделить на следующие группы:

- уравнения изменения концентраций компонентов сплошной фазы;
- уравнения изменения концентраций компонентов дисперсной фазы.

Каталитический пиролиз метана проводится в изотермических условиях, поэтому уравнение теплового баланса не используется.

Общий вид уравнений изменения концентраций компонентов сплошной фазы следующий:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_1 \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{D_i}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r}, \quad (1)$$

где v_1 – линейная скорость газовой смеси; C_i – концентрация i -го компонента газовой фазы, моль/м³; D_i – коэффициент диффузии i -го компонента газовой фазы, м²/с; t – координата времени; x и r – соответственно, продольная и поперечная координаты реактора (начало отсчета для оси x – точка входа газовой фазы в аппарат, для оси r – ось аппарата).

Для решения уравнений (1) использовались следующие начальные условия:

$$C_i(t = 0, x, r) = C_i^0(x, r) \quad (2)$$

Граничные условия для уравнения (1) учитывают приток реагентов в аппарат вместе с исходной смесью, а также приход-уход газофазных компонентов в результате протекания реакций на катализаторе:

$$1. \begin{cases} C_i(x = 0, r) = C_i^{ex}(r) \\ \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{x=l} = 0 \end{cases} \quad 2. \begin{cases} \left. D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=0} = \begin{cases} \sum_j v_j^i \tilde{W}_j, & x = l/2 \\ 0, & x \neq l/2 \end{cases} \\ \left. D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=D/2} = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Здесь l и D – соответственно, длина и диаметр аппарата; C_i^{ex} – концентрация газового компонента на входе в реактор, моль/м³;

$\sum_j v_j^i \tilde{W}_j$ – сумма скоростей образования и расходования i -го компонента газовой фазы по реакциям, протекающим на поверхности катализатора, моль/(м³ с); v_j^i – стехиометрический коэффициент i -го компонента газовой фазы в j -й поверхностной реакции; \tilde{W}_j – скорость j -й поверхностной реакции, моль/(м³ с).

Скорость поверхностной реакции определяется по формуле:

$$\tilde{W}_j = \tilde{k}_j \prod_{i=1}^{n_2} \tilde{C}_i^{\tilde{\nu}_j^i}, \quad (4)$$

где \tilde{k}_j – константа скорости j -й поверхностной реакции, определяемая по уравнению Аррениуса:

$$k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad (5)$$

где k_j^0 – предэкспоненциальный множитель; E_j – энергия активации j -й реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31441$ Дж/(моль·К)).

Уравнения изменения концентраций компонентов дисперсной фазы имеют следующий вид:

$$\frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial t} = \sum_j \tilde{v}_j^i \tilde{W}_j, \quad (6)$$

где \tilde{C}_i – поверхностная концентрация i -го компонента твердой фазы, приведенная к единице массы катализатора, моль/кг; $\sum_j \tilde{v}_j^i \tilde{W}_j$ – сумма скоростей образования или расходования i -го компонента дисперсной фазы по реакциям, протекающим на поверхности катализатора, моль/(кг·с).

Начальное условие для уравнения (6) следующее:

$$\tilde{C}_i(t=0) = \tilde{C}_i^0, \quad (7)$$

где \tilde{C}_i^0 – концентрация i -го компонента дисперсной фазы в начальный момент времени, моль/кг (как правило, концентрации всех компонентов в начальный момент времени равны нулю, при этом активность катализатора максимальна).

Активность катализатора учитывается посредством использования так называемой «концентрации активных центров», которая фактически представляет собой мольную адсорбционную способность единицы массы катализатора при условии, что одна молекула располагается на одном активном центре. В начальный момент времени эта концентрация имеет максимальное значение и рассчитывается по соотношению:

$$\tilde{C}_{Kt}^0 = S_{Kt} \cdot L' / N_A, \quad (8)$$

где S_{Kt} – удельная поверхность катализатора, м²/кг; L' – общее число активных центров на единице поверхности, 1/м²; N_A – число Авогадро, 1/моль.

На основе математического описания кинетики термохимического процесса получения углеродных нанотрубок и уравнений изменения концентраций компонентов была написана программа, которая позволяет рассчитать концентрацию твердых и газовых компонентов в реакторе в различные моменты времени при различных наборах входных параметров.

Затем расчетная часть программы была объединена с программой по поиску кинетических констант с помощью генетического алгоритма [4].

В результате расчетов были получены следующие значения констант, представленные в таблице.

Для проверки правильности работы программы производилось сравнение практических результатов, полученных при проведении серии экспериментов, с результатами расчетов. Расчет-

ные (сплошная линия) и экспериментальные (маркер) значения концентрации нанотрубок на катализаторе Ni/La₂O₃ представлены на рис. 2.

Таблица

Кинетические константы математической модели, полученные для двух катализаторов
Table. Kinetic constants of mathematical model obtained for two catalysts

№ стадии		Ni/La ₂ O ₃		Ni/MgO	
		\tilde{k}_j^0	\tilde{E}_j , кДж/моль	\tilde{k}_j^0	\tilde{E}_j , кДж/моль
1	$Kt + CH_4 \rightarrow [CH_3-Kt] + H$	$1,08 \cdot 10^2$	103,5	$3,6 \cdot 10^{-2}$	56,6
2	$[CH_3-Kt] + H \rightarrow [CH_2-Kt] + H_2$	$1,07 \cdot 10^3$	10,3	$4,25 \cdot 10^2$	10,0
3	$[CH_2-Kt] + H \rightarrow [CH-Kt] + H_2$	$1,07 \cdot 10^3$	10,3	$4,25 \cdot 10^2$	10,0
4	$[CH-Kt] + H \rightarrow [C-Kt] + H_2$	$1,07 \cdot 10^3$	10,3	$4,25 \cdot 10^2$	10,0
5	$[C-Kt] \rightarrow C_{HT} + Kt$	$2,61 \cdot 10^4$	6,62	$6,5 \cdot 10^5$	5,1
6	$[C-Kt] \rightarrow [C_A-Kt]$	$1,8 \cdot 10^9$	100,1	$3,4 \cdot 10^5$	54,5
7	$Kt + H_2 \rightarrow [H-Kt] + H$	$1,24 \cdot 10^2$	72,6	6,15	64,1
8	$[H-Kt] + H \rightarrow Kt + H_2$	$7,23 \cdot 10^2$	53,2	9,23	60,3

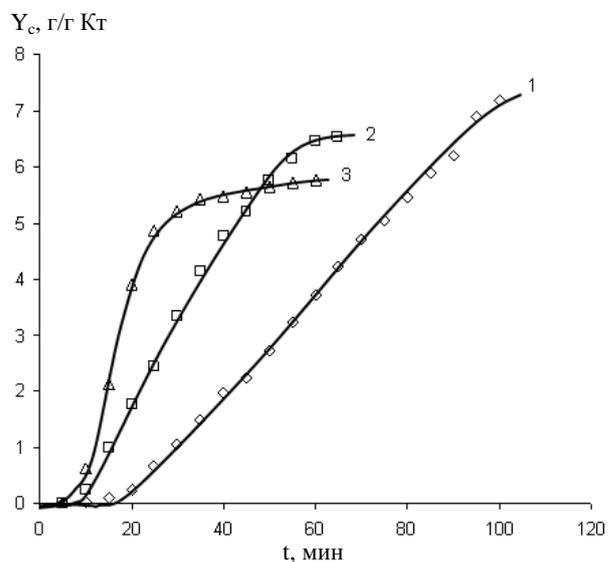


Рис. 2. Экспериментальное и расчетное изменение удельного содержания углерода на катализаторе Ni/La₂O₃ во времени при различных температурах: 1 – 600°C; 2 – 650°C; 3 – 700°C
Fig. 2. Experimental and calculated change of carbon specific content on Ni/La₂O₃ catalyst as a function of time at different temperatures: 1 – 600°C; 2 – 650°C; 3 – 700°C

Программный модуль, рассчитывающий математическую модель (1 – 7) процесса получения углеродных нанотрубок методом пиролиза углеводородного сырья, дает количественную

оценку процесса для любого участвующего вещества в любой момент времени в любой точке пространства. Эта информация совместно с информацией о структуре (полученной с помощью данных просвечивающей электронной микроскопии) используется для проведения моделирования роста и образования углеродных нанотрубок, нановолокон на микроуровне, а также для определения их морфологии. В любой момент времени для процесса пиролиза известно количество атомов углерода, выпадающее на тыльную поверхность катализатора. Распределение атомов на тыльной поверхности катализатора и процесс диффузии моделируются с помощью метода клеточных автоматов.

Уравнение диффузии имеет следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (9)$$

Используем явную разностную схему:

$$\frac{C_{ij}^{n+1} - C_{ij}^n}{\Delta t} = D \frac{C_{i+1j}^n - 2C_{ij}^n + C_{i-1j}^n}{h^2} + D \frac{C_{ij+1}^n - C_{ij}^n + C_{ij-1}^n}{h^2}, \quad (10)$$

где h – характеристический размер клетки (равен внешнему радиусу нанотрубки).

Преобразуем выражение (9) следующим образом:

$$C_{ij}^{n+1} = C_{ij}^n + \frac{D\Delta t}{h^2} [C_{i+1j}^n + C_{i-1j}^n + C_{ij+1}^n + C_{ij-1}^n - 4C_{ij}^n] \quad (11)$$

Применительно к клеточному автомату получим:

$$C_{ij}^{n+1} = C_{ij}^n + m[\langle D^n C^n \rangle - DC_{ij}^n], \quad (12)$$

где $m = \frac{4D\Delta t}{h^2}$, $\langle D^n C^n \rangle$ – средняя концентрация в соседних ячейках.

При моделировании образования и роста нанотрубок, нановолокон любой структуры принимаются следующие допущения.

1. Нанотрубки, нановолокна образуются при замыкании моноатомных гексагональных сектор графита без образования швов.

2. На площади одной клетки может зародиться одна нанотрубка.

3. Диффузия атомов углерода между клетками поля происходит по закону (12).

4. Коэффициент диффузии клеток, в которых уже образовались структуры, принимает меньшее значение, чем коэффициент диффузии клеток без структур.

5. Клетки, в которые попадают выпавшие атомы углерода, выбираются случайным образом.

6. Клеточный автомат для моделирования имеет простейший вид: у каждой клетки четыре соседа.

При моделировании образования и роста нанотрубок и нановолокон используется понятие единичной образующей структуры. Единичная образующая структура – это мельчайшая структурная единица нанотрубки или нановолокна, уникальная для каждой морфологии. Так, для однослойных нанотрубок за единичную образующую структуру принято одно кольцо гексагональной решетки. Для многослойных нанотрубок единичная образующая структура – это несколько вложенных колец, причем количество колец равно количеству слоев в моделируемой нанотрубке. Нановолокна «елочной» структуры имеют коаксиально-конусную структуру и состоят из вложенных друг в друга усеченных и неусеченных конусов. Поскольку большинство углеродных нановолокон подобного типа имеет внутренний канал, за единичную образующую структуру принят один усеченный конус.

Для каждой образующей структуры известно количество атомов углерода, необходимое для ее построения и ее высота. Когда в клетке поля набирается количество атомов, необходимое для образования структуры, считаем что длина нанотрубки или нановолокна увеличилась на высоту структуры.

Приведем результаты моделирования роста и образования, например, 15-слойных нанотрубок.

1. Картина роста многослойных нанотрубок на выбранном участке поверхности катализатора в виде объемной гистограммы (рис. 3).

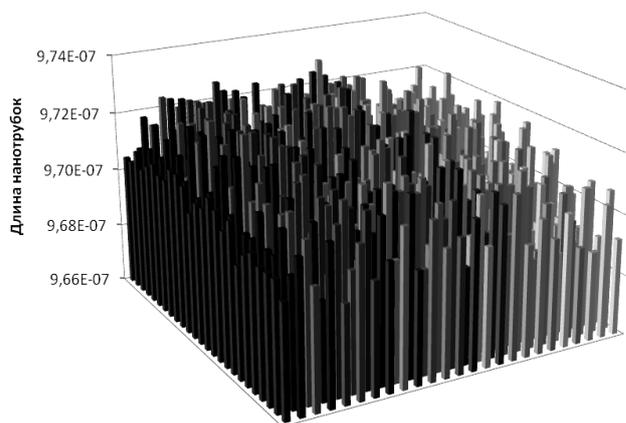


Рис. 3. Объемная картина роста 15-слойных нанотрубок
Fig. 3. Volumetric picture of 15-layer nanotubes growth

2. Функция распределения числа структур в клетке по числу клеток поля (рис. 4). Как и предполагалось, функция распределения имеет нормальный вид.



Рис. 4. Функция распределения числа структур по числу клеток поля

Fig. 4. Distribution function of number of structures on the number of field cells

3. Средняя длина 15-слойных нанотрубок составила 0,97 мкм, что не попадает в диапазон экспериментальных значений, составляющий 1-1,3 мкм.

Таким образом, было проведено моделирование роста и образования однослойных и многослойных нанотрубок, а также нановолокон «Елочной» структуры. При моделировании нановолокон «Елочной» структуры учитывался угол наклона графеновых плоскостей к оси волокна, при моделировании многослойных нанотрубок учитывалось число слоев. Критерием совпадения расчетной структуры с экспериментальной [3] являлась средняя длина нановолокон. Расчет пока-

зал, что в ходе эксперимента были получены нановолокна «Елочной структуры», средняя длина которых составила 1,23 мкм.

Работа проводилась при финансовой поддержке Минобрнауки России (государственный контракт № 16.513.11.3039).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Корженевский А.П., Куйс Д.В., Ойченко В.М., Окатова Г.П., Свидуневич Н.А., Урбанович В.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 90-100;
Korzhenevskiy A.P., Kuis D.V., Oiychenko V.M., Okatova G.P., Svidunovich N.A., Urbanovich V.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 90-100 (in Russian).
2. **Martone A., Formicola C., Giordano M., Zarrelli M.** // Comp. Sci. Tech. 2010. N 70. P. 1154-1160.
3. **Неаглядкин И.С.** Математическое моделирование и оптимизация процесса получения углеродных нанотрубок (нановолокон). Дис...к.т.н. Москва: Российский химико-технологич. университет. 2005. 174 с.;
Nenaglyadkin I.S. Mathematical modeling and optimization of carbon nanotube (nanofiber) production process // Dissertation for candidate degree on technical science. M.: MUCTR. 2005. 174 p. (in Russian).
4. **Федосова Н.А., Филиппова Е.Б., Науменко С.А., Скичко А.С., Кольцова Э.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 111-115;
Fedosova N.A., Filippova E.B., Naumenko S.A., Skichko A.S., Koltsova E.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 111-115 (in Russian).

А.С. Суханов, А.Б. Капранова, А.П. Лупанов, А.Е. Лебедев

МЕХАНИКА ДВИЖЕНИЯ СЫПУЧЕЙ СРЕД ПО КРИВОЛИНЕЙНЫМ ЛОПАТКАМ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ ИЗМЕЛЬЧИТЕЛЕЙ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: dorexpert@yandex.ru, kap@yars.free.net, abz4@abz4.ru, хе666@mail.ru

На основе механики гетерогенных систем предложено математическое описание движения сыпучей среды вдоль криволинейной лопасти центробежного измельчителя при условии равномерного истечения материала с ее поверхности. С его помощью разработан способ оценки ударной скорости движения сыпучей среды, который позволяет рассчитать угловую характеристику лопасти аппарата в зависимости от его конструктивных и режимных параметров.

Ключевые слова: сыпучая смесь, дисперсная фаза, порозность, коэффициент восстановления, центробежный измельчитель, криволинейная лопасть, закон сухого трения, механика гетерогенных сред

Применение центробежно-ударных измельчителей крупнозернистых материалов связано с проблемой довольно быстрого изнашивания его дорогостоящих элементов - лопастей и отбойной поверхности. Обычно горизонтальные ячейки в центробежном измельчительном устройстве разделены лопастями, закрепленными между дисковидными основанием и крышкой. После вертикальной загрузки перерабатываемого сырья массивные частицы сыпучей среды в современных известных мельницах движутся в зоне нижнего диска и после срыва с него вследствие приобретения значительных скоростей участвуют в ударной «атаке» отбойника. При этом наблюдается существенное разрушение подвижных рабочих элементов аппарата и отбойника.

Конструкция рассматриваемого в настоящем исследовании измельчителя представляет собой вращающиеся вокруг вертикальной оси коаксиальные диски – верхний и нижний – с криволинейными лопастями, которые размещены между ними в радиальном направлении и прикреплены к указанным дискам с образованием рабочих зон – ячеек.

Реализация условий для равномерного распределения материала при его движении по рабочим органам центробежных мельниц, а также за рабочими органами в зоне ударного взаимодействия частиц с отбойником может существенно продлить срок службы измельчительных устройств. Одним из способов достижения желаемого эффекта является использование лопастей криволинейного профиля, которые смогут обеспечить равномерное распределение частиц как на подвижных поверхностях, так и за ними.

В связи с этим в работе предлагается методика определения γ – угла наклона лопасти цен-

тробежного измельчителя к нижнему диску ячейки вблизи загрузочного окна. Оценка указанного угла для профиля криволинейной лопасти проводится в зависимости от конструктивных и режимных параметров устройства, к которым относятся: r_0, R_0 – радиусы соответственно загрузочного отверстия и дисков для основания и крышки; h – высота лопасти (кратчайшее расстояние между дисками); N – число лопастей; ω – угловая скорость их вращения. Поиск соответствующей связи между данными характеристиками основан на получении условия равномерного срыва зернистого материала по высоте лопасти с расчетом его ударной скорости движения.

Для описания движения сыпучего зернистого материала в рабочей ячейке центробежного измельчителя между криволинейными лопастями воспользуемся методами механики гетерогенных сред [1]. Принимая во внимание, что насыпная плотность ρ_2 крупнозернистого материала значительно превышает плотность газообразной фазы ρ_1 (индекс «1»), $\rho_2 \gg \rho_1$, в отличие от [2], ограничимся рассмотрением механики поведения только его дисперсной составляющей (индекс «2») с учетом среднего размера ее сферических частиц ($a = \sum_{i=1}^n \bar{a}_i$ – их радиус, усредненный по n фракциям сыпучей среды).

Применим «классическое» понятие порозности материала $\alpha_2 = \rho_2 / \rho_1$ [1], как отношение плотностей дисперсной фазы смеси – «приведенной» (или «насыпной») ρ_2 к значению «истинной» ρ_1 для вещества. Аналогичное выражение справедливо для пористости сыпучей среды $\alpha_1 = \rho_1 / \rho_g$, где ρ_1 и ρ_g – соответственно приведенная и истинная

плотности газа в порах материала. Следовательно, справедливо выражение $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$.

Используем цилиндрическую систему координат с началом в центре диска основания аппарата. В процессе движения сыпучей среды в ячейке центробежного устройства частицы крупнозернистого материала в силу инерционных эффектов испытывают значительное прижатие к одной из криволинейных лопастей. При этом доля объема, приходящаяся на каждую фазу материала (дисперсную и несущую), меняется незначительно. Поэтому порозность α_2 указанной крупнозернистой рабочей смеси можно считать постоянной величиной, а относительную скорость движения фаз v_{12} равной начальной скорости движения материала v_0 .

Кроме того, применяются следующие допущения для дисперсной фазы. Практически отсутствуют изменения окружной скорости твердого скелета $v_{2\theta}$ в угловом направлении, а также фазовые переходы, что приводит к однородности уравнения непрерывности фазы «2»

$$\frac{\partial v_{2r}}{\partial r} + \frac{\partial v_{2z}}{\partial z} = 0,$$

где v_{2r} , v_{2z} – радиальная и вертикальная составляющие скорости дисперсной фазы \vec{v}_2 .

Осреднение напряжений твердого скелета выполняется с учетом хаотического поступательного движения частиц и наличия псевдовязкости ($\mu_p = 2^{-1} [1 - (\alpha_2/\bar{\alpha}_2)^{1/3}]^{-1} \bar{\alpha}_2^{1/3} \alpha_2^{2/3} \rho_i \alpha K_2^{1/2}$ [1], где порозность $\bar{\alpha}_2 = 0,63$ соответствует усредненному значению при двух видах (кубического и тетраэдрического) возможного расположения решетки дисперсной фазы для центров твердых частиц; K_2 – энергия хаотического движения частиц в дисперсной фазе). Поэтому тензор эффективных напряжений $\sigma_2^{kl} = \tau_2^{kl} - P_2 \delta^{kl}$ имеет соответственно касательную $\tau_2^{kl} = \mu_p (\partial v_2^k / \partial x^l + \partial v_2^l / \partial x^k)$ и нормальную $P_2 \delta^{kl}$ составляющие, где δ^{kl} – символ Кронекера; $P_2 = 2^{-1} [1 - (\alpha_2/\bar{\alpha}_2)^{1/3}]^{-1} \alpha_2 \rho_i K_2$.

Значение $K_2 = (5/2) [1 - (\alpha_2/\bar{\alpha}_2)^{1/3}]^2 \bar{\alpha}_2^{2/3} \alpha_2^{-2/3} \eta_p v_0^2$ при $\eta_p = (1 - \eta_2)/8$ задается уравнением сохранения пульсационного движения дисперсной фазы, в котором учитываются работы – внутренних столкновений между ее элементами (η_2 – коэффициент восстановления при соударениях двух частиц с усредненными размерами α), а также сил Магнуса, возникающих за счет эффекта вращения частиц. При этом для оценки угловой скорости хаотического вращения элементов твердой фазы

использована аналогия с принципом равномерного распределения энергии хаотического движения молекул по степеням свободы из теории газов. Кроме того, при вычислении работы магнусовских сил корреляционный коэффициент [1], характеризующий согласованность ориентации движения частиц согласно относительной скорости движения дисперсной фазы v_{12} , считается равным единице, т.к. наблюдается практическое отсутствие ориентированного направления вращения частиц и бокового направления вектора скорости v_{12} .

Составим уравнения движения сыпучей среды в рабочей ячейке центробежного устройства в проекции на радиальное и окружное направления с учетом инерционных эффектов в виде

$$\frac{v_{2r} \partial v_{2r}}{\partial r} = -B v_{2r} r^{-2} - \omega^2 r - 2\omega v_{2\theta}, \quad (1)$$

$$0 = -B v_{2\theta} r^{-2} + 2\omega v_{2r}. \quad (2)$$

Здесь коэффициент B , который учитывает вид составляющих эффективного тензора напряжений, равен

$$B = 8\sqrt{5} \bar{\alpha}_2^{4/3} \alpha_2^{1/2} \alpha (1 - \eta_2^2)^{1/2} v_0, \quad (3)$$

когда модули начальных скоростей – полной $v_0 = [(\omega r_0)^2 + (v_{r0})^2]^{1/2}$ и радиальной $v_{r0} = u_0 [\sin^2 \alpha_{\eta_s} + \eta_s^2 \cos^2 \alpha_{\eta_s}]^{1/2} \sin \beta_{\eta_s}$ для частиц фазы «2» рассчитываются с учетом соударений сферических частиц дисперсной фазы с дисковидным основанием ячейки с соответствующими значениями коэффициента восстановления η_s , усредненных углов падения α_{η_s} и отражения $\beta_{\eta_s} = \arctg[\eta_s^2 \tg(\alpha_{\eta_s})]$. Величина скорости падения зернистого материала $u_0 = Q(\pi \rho_i)^{-1} r_0^{-2}$ через загрузочное окно радиусом r_0 на нижний диск центробежного устройства определяется весовой производительностью Q (расходом) подаваемого вещества.

Условиями равномерного истечения материала с поверхности лопасти могут служить следующие:

$(\partial v_{2r} / \partial r)|_{r=R_0; \theta=0} = 0$ и $(\partial v_{2z} / \partial r)|_{r=R_0; \theta=0} = 0$, или выражение

$$(v_{2r} \partial v_{2r} / \partial r + v_{2\theta} \partial v_{2\theta} / \partial r)|_{r=R_0; \theta=0} = 0, \quad (4)$$

из которого можно рассчитать $v_{2r}(R_0, 0)$ – радиальную скорость «срыва» дисперсной фазы для зернистой среды с криволинейной лопатки центробежного устройства. При этом полная скорость «срыва» $v_2(R_0, 0)$ вычисляется с помощью значения ее окружной составляющей $v_{2\theta}(R_0, 0)$, вычисляемой согласно уравнению (2)

$$v_2(R_0, 0) = \{[v_{2r}(R_0, 0)]^2 + [v_{2\theta}(R_0, 0)]^2\}^{1/2}. \quad (5)$$

Тогда, выполнив дифференцирование выражения (4) по радиальной координате, получим

$$\partial v_{2\theta} / \partial r = -2\omega B^{-1} r (2v_{2r} + r \partial v_{2r} / \partial r). \quad (6)$$

После введения коэффициента $T = BR_0^{-2} \times (1 - 4\omega^2 B^{-2} R_0^{-4})$, а также подстановки в выражение (4) приближения уравнения (1) в форме $\partial v_{2r}/\partial r = -\omega^2 r/v_{2r} - T$ и производной (6) имеем

$$v_{2r}(R_0, 0) = 16^{-1} R_0^{-3} \omega^{-2} (TB^2 + 4R_0^2 \omega^2 + \{B^2 [T^2 B^2 + 8R_0^4 \omega^2 (T^2 + 4\omega^2)] + 16R_0^8 \omega^4 (T^2 + 8\omega^2)\}^{1/2}). \quad (7)$$

В соответствии с опытными данными (рис. 1, а, б) при движении крупнозернистого материала в рабочей ячейке на криволинейной лопасти $M_0 M N N_0$ наблюдается некоторый поверхностный участок $D_0 D N N_0$, для точек которого радиальные скорости дисперсной фазы можно считать равномерными (рис. 1, б). В точке D - подъем частиц дисперсной фазы достигает дисковидной крышки, точка D_0 - находится на нижнем диске, а N_0 и N - точки лопасти на ободах нижнего и верхнего дисков.

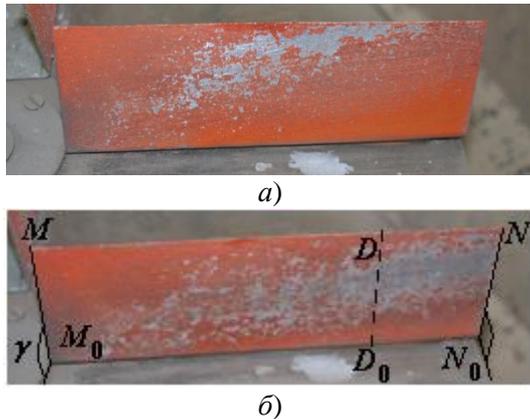


Рис. 1. Фото следа на криволинейной лопасти с углом наклона γ от элементов гравийного щебня ГОСТ 31015-2002 при их движении в ячейке центробежного измельчителя: $N=4$; $h=4.0 \cdot 10^{-2}$ м; $r_0=4.0 \cdot 10^{-2}$ м; $R_0=0.5$ м; $n_1=1.2 \cdot 10^3$ об/мин; а) $\gamma=70^\circ$; б) $\gamma=80^\circ$

Fig. 1. The photo of track on the curvilinear blade with the angle γ from the elements of gravel crushed stone of GOST 31015-2002 at its movement in the cell of the centrifugal breaking: $N=4$; $h=4.0 \cdot 10^{-2}$ m; $r_0=4.0 \cdot 10^{-2}$ m; $R_0=0.5$ m; $n_1=1.2 \cdot 10^3$ rpm; а) $\gamma=70^\circ$; б) $\gamma=80^\circ$

Связывая с радиальной координатой точки D угол γ для наклона лопасти к основанию ячейки, который является искомым в рассматриваемой задаче, получим выражение

$$r_D = 3^{-1} [(r_0 + 2R_0)^2 + (h \cdot \text{ctg} \gamma)^2]^{1/2}, \quad (8)$$

Воспользуемся законом сухого трения, справедливым при движении сыпучего материала по поверхности лопасти $M_0 M N N_0$, в виде

$$\tau_s = f_s P_s, \quad (9)$$

где $\tau_s = \mu_p (\partial v_{2\theta}/\partial r + v_{2\theta}/r)|_{r=r_D}$; $\theta=\theta_D$ и $P_s = 2^{-1} [1 - (\alpha_2/\bar{\alpha}_2)^{1/3}]^{-1} \alpha_2 \rho_t K_s$, - касательная и

нормальная составляющие тензора напряжений твердого скелета на указанной границе при $r = r_D$; $\theta = \theta_D$; f_s - коэффициент скольжения материала о лопасть; $K_s = \frac{5}{4} [1 - (\frac{\alpha_2}{\bar{\alpha}_2})^{1/3}]^2 \bar{\alpha}_2^{2/3} \alpha_2^{-2/3} \times$

$\times \eta_D \bar{v}_{0D}^2$, если $\eta_D = (1 - \eta_L)/8$; η_L - коэффициент восстановления для удара частиц среды о лопасть; $\bar{v}_{0D} = 2^{-1} [v_0 + v_{2r}(r_{D0}, \theta_{D0})]$. Здесь при $r_{D0} = 2 \times (R_0 - r_0)/3$ предполагается, что аналогично выражению (7) можно рассчитать скорость движения среды в точке D_0

$$v_{2r}(r_{D0}, \theta_{D0}) = 16^{-1} r_{D0}^{-3} \omega^{-2} (TB^2 + 4r_{D0}^2 \omega^2 + \{B^2 [T^2 B^2 + 8r_{D0}^4 \omega^2 (T^2 + 4\omega^2)] + 16r_{D0}^8 \omega^4 (T^2 + 8\omega^2)\}^{1/2}). \quad (10)$$

Тогда из выражения (9) при введении параметра $\mu_0 = f_s |P_s| \mu_p^{-1}$ получим следующее алгебраическое уравнение 10-го порядка относительно r_D - радиальной координаты точки D

$$32\omega^7 r_D^{10} + 16\mu_0 B T \omega^4 r_D^8 - 16B^2 \omega^3 (\mu_0^2 + \omega^2) r_D^6 - 2B^4 \omega (2\mu_0^2 - \omega^2) r_D^2 - \mu_0 B^5 T = 0. \quad (11)$$

Оценочные расчеты слагаемых уравнения (11) позволяют заключить, что только второе и четвертое слагаемые имеют один порядок, остальные - много меньше их. Следовательно, радиальная координата точки D в указанном приближении равна

$$r_D = [B(\mu_0^2 + \omega^2)(\omega \mu_0 T)]^{-1}. \quad (12)$$

Таким образом, приравнявая соотношения (8) и (12), получим искомым угол наклона лопасти $\gamma = f_2(\omega, r_0, R_0, h)$ в зависимости от конструктивных и режимных параметров центробежного устройства

$$\gamma = \arctg \{h^{-1} [9B(\mu_0^2 + \omega^2)(\omega \mu_0 T)^{-1} - (r_0 + 2R_0)^2]^{1/2}\}. \quad (13)$$

Предложенные способы оценки скорости «срыва» зернистого материала $v_2(R_0, 0)$ из (5) и конструктивного параметра γ из (13) могут быть проиллюстрированы на примере движения гравийного щебня ГОСТ 31015-2002 при производстве асфальтобетонных смесей в рабочей ячейке устройства (рис. 1). Графики соответствующих зависимостей $v_2(R_0, 0) = f_1(\omega, r_0, R_0, h)$; $\gamma = f_2(\omega, r_0, R_0, h)$ представлены на рис. 2, а, б и получены согласно следующим входным данным. Режимные параметры установки: $n = (1.2 \cdot 10^3 - 1.3 \cdot 10^3)$ об/мин; $Q = 8.3 \cdot 10^{-2}$ кг/с; $\alpha_{\eta s} = 1.484$ рад; конструктивные: $N = 4$; $h = 4.0 \cdot 10^{-2}$ м; $r_0 = (4.0 \cdot 10^{-2} - 4.5 \cdot 10^{-1})$ м; $R_0 = (4.8 \cdot 10^{-1} - 5.5)$ м. Физико-механические характеристики для рабочего вещества: $\rho_t = 2.0 \cdot 10^3$ кг/м³; $\alpha_2 = 0.95$; $\alpha = 3.5 \cdot 10^{-2}$ м; $\eta_2 = 2.0 \cdot 10^{-1}$; $\eta_L = 2.5 \cdot 10^{-1}$;

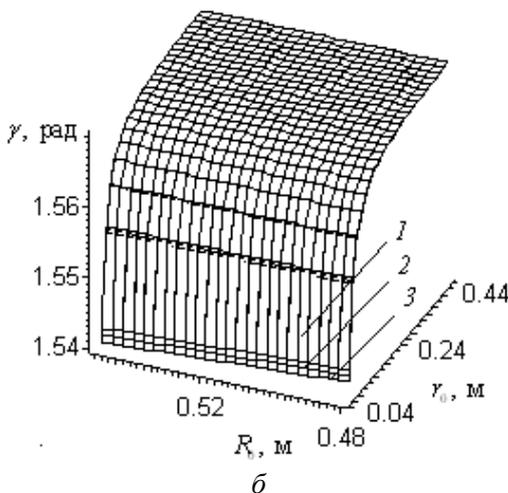
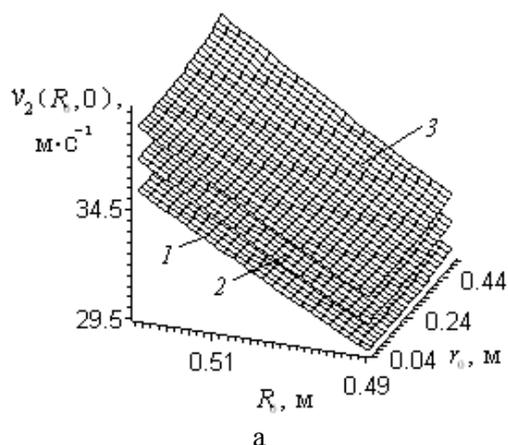


Рис. 2. Результаты моделирования характерных функций при движении элементов гравийного щебня ГОСТ 31015-2002 в ячейке центробежного устройства с криволинейными лопатками в зависимости от его параметров: а – $v_2(R_0, 0) = f_1(w, r_0, R_0, h)$; б – $\gamma = f_2(w, r_0, R_0, h)$; $h = 4,0 \cdot 10^{-2}$ м; 1 – $n_1 = 1,20 \cdot 10^3$ об/мин; 2 – $n_2 = 1,25 \cdot 10^3$ об/мин; 3 – $n_3 = 1,30 \cdot 10^3$ об/мин
 Fig. 2. The results of the modeling the characteristic functions at movement of the elements of gravel crushed stone of GOST 31015-200 in the cell of the centrifugal breaking as a function of its parameter: а – $v_2(R_0, 0) = f_1(w, r_0, R_0, h)$; б – $\gamma = f_2(w, r_0, R_0, h)$; $h = 4,0 \cdot 10^{-2}$ m; 1 – $n_1 = 1,20 \cdot 10^3$ rpm; 2 – $n_2 = 1,25 \cdot 10^3$ rpm; 3 – $n_3 = 1,30 \cdot 10^3$ rpm

Кафедра теоретической механики

$f_s = 4,5 \cdot 10^{-1}$. Семейства поверхностей (рис. 2, а) для $v_2(R_0, 0)$ показывают, что с увеличением угловой скорости вращения аппарата, как и с ростом выбираемых значений параметров r_0, R_0 , наблюдается возрастание скорости вылета материала. Представленные данные для расчетных значений угла наклона лопасти (рис. 2, б) $\gamma = (84,91^\circ - 85,89^\circ)$ для $n = (1,2 \cdot 10^3 - 1,3 \cdot 10^3)$ об/мин удовлетворительно согласуются с результатами экспериментов (рис. 1, б), соответствующими параметрам устройства $\gamma = 80^\circ$; $n_1 = 1,20 \cdot 10^3$ об/мин при следующих общих характеристиках: $N = 4$; $h = 4,0 \cdot 10^{-2}$ м; $r_0 = 4,0 \cdot 10^{-2}$ м; $R_0 = 0,5$ м. Таким образом, уменьшение значений угла γ приводит к тому, что подъем материала по лопасти происходит слишком быстро, и не достигает конца лопасти (рис. 1, а).

Выражения (5) и (13) могут быть использованы для разработки инженерной методики расчета центробежного измельчителя с криволинейными лопастями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нигматулин, Ф.И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука. 1978. 336 с.;
Nigmatulin, F.I. Fundamentals of heterogeneous mediums mechanics. M.: Nauka. 1978. 336 p. (in Russian).
2. Капанова А.В., Зайцев А.И., Кузьмин И.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 4. С. 107-108;
Kapranova A.V., Zaitsev A.I., Kuzmin I.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 4. P. 107-108 (in Russian).

**VII МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО – ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ»**

Очередная VI Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», состоялась с 8 по 12 сентября 2011 г. в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова. Конференция прошла при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Оргкомитет конференции возглавил заслуженный деятель науки РФ, д.х.н., профессор КБГУ А.К. Микитаев. В оргкомитет входили ректор КБГУ, проф. Б.С. Карамурзов; проф. Г.Е. Заиков (ИБХФ РАН); проф. М.Х. Лигидов (КБГУ); академик РАН А.А. Берлин (ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова); проф. В.А. Васнев (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова); проф. В.В. Киреев (РХТУ им. Д.И. Менделеева); проф. А.Л. Русанов (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова); член-корр. РАН О.И. Койфман (Ивановский государственный химико-технологический университет); проф. А.Т. Джалилов (Ташкентский химико-технологический институт); проф. Л.Н. Никитин (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова); проф. Н.И. Машуков (КБГУ); проф. Ю.А. Малкандуев (КБГУ); проф. А.А. Беев (КБГУ); проф. М. Тленкопачев (Мексиканский национальный университет) и д.х.н. С.Ю. Хаширова (КБГУ, ученый секретарь конференции).

В работе конференции приняли участие около 150 ученых, представляющих вузы, академические и отраслевые научно-исследовательские институты, а также промышленные предприятия России, стран СНГ, Италии и Мексики.

Секционные заседания были посвящены следующим вопросам:

Секция 1. Полимерные композиты и многослойные структуры (руководители секции проф. М.Х. Лигидов, проф. Л.Н. Никитин).

Секция 2. Новые полимерные материалы: синтез и свойства (руководители секции проф. Малкандуев Ю.А., проф. Н.И. Машуков).

Секция 3. Методы синтеза и технологические принципы модификации и переработки полимерных композитов (руководители секции проф. Микитаев А.К., проф. Борукаев Т.А.).

Секция 4. Теоретическое моделирование структуры и свойств полимеров и полимерных композиционных материалов (руководитель сек-

ции Шустов Г.Б., проф. Беев А.А.).

Программа конференции включала 12 пленарных докладов. Все остальные сообщения (более 20) были представлены в виде устных сообщений. Кроме того, был проведен круглый стол «Термо- и огнестойкие полимерные материалы», который возглавил Бейдер Э.Я. (ФГУП ВИАМ).

Конференцию открыл профессор А.К. Микитаев, который остановился на актуальности тематики и рассказал о современных направлениях исследований, которые ведутся в КБГУ в области полимерных материалов.

Был заслушан ряд пленарных докладов по тематике. Профессор А.К. Микитаев остановился на основных тенденциях развития науки и производства синтетических полимеров. Профессор Г.Е. Заиков (ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва) посвятил свое выступление применению химической кинетики в исследовании полимеров, а проф. Г.М. Данилова-Волковская (Российский государственный торгово-экономический университет, г. Пятигорск, Ставропольский край) рассказала о применении полимерных нанокompозитов в промышленности.

Доклад Э.Я. Бейдера был посвящен анализу полученных в последнее время в ФГУП ВИАМ результатов по использованию полимерных материалов в авиационной и космической технике. Обсуждены перспективы практического использования полимерных материалов нового поколения, а также прикладные проблемы, связанные с применением новых материалов.

Сообщение проф. Л.Н. Никитина (ИНЭОС РАН) касалось новой методологии получения нанопористых материалов в сверхкритическом диоксиде углерода. Полученные данные указывают на перспективное использование сверхкритического CO₂ в качестве экологически чистой и безопасной среды для получения полимерных мембран с достаточно высокой пористостью (около 40 об.%) и нанометровыми пораи (до 10 нм).

Проф. М.Х. Лигидов (КБГУ) посвятил свой доклад теоретическому исследованию структуры и свойств аморфных стеклообразных полимеров. С использованием современных физических концепций: синергетики твердого тела, фрактального анализа, кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров, теории перколяции аморф-

ные стеклообразные полимеры рассмотрены как естественные наноккомпозиты.

Доцент А.С. Редчук (Днепропетровский аграрный университет, Украина) рассмотрел особенности изменения ИК спектров при прессовании порошка пентона и углепластиков на его основе и показал, что как процесс прессования, так и введение углеволокна изменяют структуру полимера в сторону увеличения содержания аморфной фазы.

В докладе Н.А. Сивова дан анализ результатов, полученных в последнее время в лаборатории химии полиэлектролитов и медико-биологических полимеров ИНХС РАН им. А.В. Топчиева по синтезу, модификации и исследованию гуанидинсодержащих ионогенных мономеров и полимеров различного строения. Обсуждены перспективы развития направления исследований и практического использования разработанных полимерных материалов.

Проф. Ю.И. Мусаев (КБГУ) рассказал о новых биматричных композиционных материалах на основе целлюлозы и ионогенных гуанидинсодержащих солей и особенностях их структуры и свойств.

Доклад С.Ю. Хашировой (КБГУ) был посвящен новым гибридным слоисто-силикатным наноккомпозитам и перспективам их практического применения, а доклад проф. Т.А. Борукаева (КБГУ) касался новых полимерных композитов и наноккомпозитов для кабельной промышленности со спектром улучшенных свойств, разработанных в КБГУ.

Значительную часть секционных докладов составили работы молодых ученых. В сообщении Е.В. Алопиной (Ивановский государственный химико-технологический университет) представлены исследования механизма закрепления синтетических формилпорфиринов на поливиниловом спирте. А.Д. Лифановым (Казанский государственный технологический университет) рассмотрены особенности получения и свойства ударопрочного полистирола, стойкого к растрескиванию в циклопентане. Взаимосвязи релаксационных и электрических свойств полимер-полимерных наноккомпозитов был посвящен доклад Магомедова М.Р. (Дагестанский педагогический госуниверситет). Макаров Т.В. (Казанский государственный технологический университет) в своем сообщении представил данные по исследованию влияния типа вулканизирующей системы на термостабильность ненаполненных вулканизаторов на основе каучука БНКС-40 АМН. Перспективы применения циклических полибутилентерефталатов рассмотрены в докладе Сазонова В.В. (ФГУП НИФХИ им. Л.Я.

Карпова). Доклад Сидоренко Н.В. (Волгоградский государственный технический университет) был посвящен новым композиционным материалам, получаемым фотополимеризацией полисульфонсодержащих растворов. В сообщении Удоратиной Е.В. (Институт химии Коми НЦ Уральского отделения РАН) были охарактеризованы особенности модификации целлюлозных материалов эпокси-соединениями и рассмотрена структура синтезированных соединений.

Макрорадикальный механизм окислительной полимеризации растительных триацилглицеридов представлен в докладе Р.М. Халикова (Башкирский педагогический госуниверситет). Глазкова М.Е. (Ивановский химико-технологический университет) доложила о новых иницирующих системах на основе цинковых и кобальтовых комплексов порфиринов. Возможность ингибирования термоокислительной деструкции полиолефинов низкомолекулярными азометинами на основе меламина показана в докладе М.М. Мурзакановой (КБГУ). Хочется также отметить доклад Шорановой Л.О. (ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова) о полимер-полимерных композитах на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ПЭВД, Озкан С.Ж. (ИНХС РАН) о методах синтеза полифеноксазина, Холодова Д.С. (Волгоградский государственный технический университет) о новых композитах, получаемых радикальной полимеризацией фторкаучук-акрилатных растворов.

Основное содержание представленных докладов детализировалось и развивалось в серьезном и многостороннем обсуждении на общей дискуссии при участии проф. Микитаева А.К., Бейдера Э.Я., Машукова Н.И., Никитина Л.Н., Лигидова М.Х., Шустова Г.Б., Малкандуева Ю.А., Мусаева Ю.И., Хараева А.М., Шаова А.Х.

По материалам конференции был издан сборник докладов и сообщений общим объемом 482 стр., содержащий 87 работ, что позволило участникам конференции ознакомиться со всем спектром представленной научной информации и обсудить наиболее интересные результаты исследований в области полимерных композиционных материалов. Кроме того, избранные материалы конференции будут переведены на английский язык и изданы в Американском издательстве Nova Science Publishers, New York в 2012 году. Материалы конференции разосланы в библиотеки ряда исследовательских центров страны и, в частности, в библиотеку Института химической физики РАН.

Состоявшийся на конференции открытый обмен информацией, обсуждение перечисленных и ряда других докладов, заключение предвари-

тельных соглашений о совместных исследованиях в области полимерных композитов, несомненно, будет способствовать дальнейшему развитию работ в этом приоритетном направлении и более тесным контактам между учеными, развивающими фундаментальные исследования, и технологами.

В итоговых материалах конференции от-

мечены наиболее важные направления развития работ в области полимерных композиционных материалов и необходимость их координации.

Предполагается, что следующая VIII конференция состоится на базе Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова в г. Нальчике в сентябре 2012 года.

С.Ю. Хаширова, Г.Е. Заиков*

(Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН)

e-mail: new_kompozit@mail.ru, chembio@sky.chph.ras.ru

ЭМАНУЭЛЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2011

Эмануэлевские чтения – 2011 состоялись 4 октября 2011 года. Они проходят каждый год в начале октября с тем, чтобы приурочить их к дню рождения академика Николая Марковича Эмануэля (1 октября 1915 г.). Академик Эмануэль возглавлял долгие годы отдел кинетики химических и биологических процессов в Институте химической физики (ИХФ) АН СССР, где директором был его учитель лауреат Нобелевской Премии академик Николай Николаевич Семенов. С уходом из жизни Николая Марковича (8 декабря 1984 года) заведующим отделом была назначена д.б.н., профессор Елена Борисовна Бурлакова.

Институт биохимической физики РАН (ИБХФ РАН) был создан на базе отдела, который возглавлял Эмануэль в ИХФ. Это было 1 апреля 1996 года. Первым директором ИБХФ РАН был академик Шилов Александр Евгеньевич. Сейчас институт Эмануэля возглавляет член-корр. РАН Сергей Дмитриевич Варфоломеев.

В заседаниях Эмануэлевских чтений приняло участие около 150 ученых из 20 исследовательских центров России, Болгарии и некоторых стран СНГ. Чтения открыл директор Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля член-корреспондент РАН С.Д. Варфоломеев. Он подробно остановился на большом научном вкладе Николая Марковича в развитие химии, биологии, медицины и сельского хозяйства.

Научная программа чтений включала в себя 4 лекции учеников Николая Марковича и краткие научные и научно-организационные выступления всех желающих.

Д.х.н. Александр Иванович Котельников (Институт проблем химической физики, РАН

(Черноголовка, Московская область) выступил с докладом на тему «Структурные и динамические аспекты переноса электронов в белках – высокоорганизованных полимерных наноструктурах». Доклад д.х.н. Алексея Владиславовича Трофимова (ИБХФ РАН) касался вопросов хемилюминесценции в реакциях окисления. Выступление доктора наук Веселы Къынчевой (Институт органической химии Болгарской АН, София, Болгария) был посвящен фенольным антиоксидантам и роли их структуры в реакционной способности в реакциях с радикалами различных типов. Д.х.н. Александр Ильич Кокорин (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва) говорил в своем выступлении о роли электронного парамагнитного резонанса в изучении кинетики и механизма радикальных реакций в химии и биологии.

В конце заседания были вручены медали «Памяти академика Н.М. Эмануэля» за достижения в области химической и биохимической физики. Лауреатами конкурса за 2011 г. стали: профессор Виктор Мануэл де Матош Лобу (декан химического факультета Университета г. Коимбра, Португалия), профессор А.И. Котельников, профессор А.В. Трофимов, профессор В. Къынчева и профессор А.И. Кокорин. Кроме того, медалями и дипломами за аналогичные успехи были награждены: химический факультет Кабардино-Балкарского государственного университета (г. Нальчик) и Институт химической физики Армянской АН (г. Ереван). Несколько молодых ученых были награждены памятными знаками и подарками. В качестве организаторов выступили Международный благотворительный фонд «Научное партнерство», РАН и МГУ им. М.В. Ломоносова.

С.Д. Варфоломеев, Г.Е. Заиков

(Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН)
sdvarf@sky.chph.ras.ru, chembio@sky.chph.ras.ru

МИКИТАЕВ АБДУЛАХ КАСБУЛАТОВИЧ

50 ЛЕТ В НАУКЕ

23 апреля 2012 г. исполняется 70 лет одному из выдающихся ученых России в области высокомолекулярных соединений Абдулаху Касбулатовичу Микитаеву. Он родился в с.Малка Зольского района Кабардино-Балкарской республики, расположенного на берегу р. Малка, воды которой формируются от таяния льдов самой высокой горы Европы – Эльбруса и нарзанных минеральных источников Приэльбрусья. Абдулах Касбулатович с серебряной медалью окончил среднюю школу, затем в 1965 г., на год раньше срока, с отличием – Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева (ныне РХТУ им. Д.И. Менделеева) по специальности «Химическая технология пластмасс». Научной работой Микитаев А.К. начал заниматься с 1961 г., на кафедре под руководством доцента Смирновой Ольги Валириановны, с 1964 г. – под руководством профессора Колесникова Германа Сергеевича, а в последующем и академика Коршака Василия Владимировича.



В 1968 г. Микитаев А.К. защитил кандидатскую диссертацию, в 1974 г. – докторскую диссертацию в Московском химико-технологическом институте им. Д.И. Менделеева. В 1976 г. А.К. Микитаеву присвоено ученое звание профессора. А.К. Микитаев с 1968 по 1971 г. старший преподаватель, доцент, а с 1971 г. по 1990 г., а также с 2004 г. по настоящее время работает заведующим кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений Кабардино-Балкарского государственного университета.

Будучи учеником В.В. Коршака А.К. Микитаев взрастил свою научную школу. Сегодня его научная школа включает 28 докторов наук и более 100 кандидатов. Многие из них работают в Кабардино-Балкарском государственном университете, в других вузах юга России, в Москве, Италии, Мексике, Норвегии, Египте, Узбекистане, Азербайджане и др.

Вся 50-летняя научная деятельность про-

фессора А.К. Микитаева посвящена синтезу, изучению структуры и свойств, кинетики и механизма поликонденсационных процессов синтеза полимеров, прогнозированию свойств термостойких полимеров. В последние 10 лет научная школа профессора Микитаева А.К. активно занимается разработкой композитных и нанокompозитных материалов. Особую известность получили работы этой научной школы в области синтеза органо-модифицированных слоистых силикатов, изучения структуры, свойств, механизмов усиления полимерных нанокompозитных материалов, разработки технологии производства полимер-слоистосиликатных нанокompозитов. Промышленную реализацию получили пленочные материалы с повышенными барьерными свойствами. При поддержке «Роснано» разработана технология получения нанокompозитного полибутилентерефталата, когда специальным способом модифицированный наноапполнитель одновременно является катализатором процесса поликонденсации, которую также планируется внедрить в производство.

Возглавляемая профессором А.К. Микитаевым кафедра в Кабардино-Балкарском государственном университете и научно-образовательный центр «Полимеры и композиты» постоянно побеждают и успешно выполняют конкурсные проекты по федерально-целевым программам. На кафедре функционируют аспирантура и докторантура. В Кабардино-Балкарском государственном университете плодотворно работает Совет по защите докторских диссертаций в области высокомолекулярных соединений (председатель Совета – профессор А.К. Микитаев). Многочисленные научные труды школы профессора А.К. Микитаева опубликованы в более чем 700 научных статьях, 12 монографиях, получено более 100 патентов.

В различные периоды своей научно-организационной деятельности А.К. Микитаев создал и возглавил в Кабардино-Балкарском государственном университете отраслевую лабораторию «Термостойкие

полимеры в электронной технике», НИИ высокомолекулярных соединений, ОКТБ «Марс», лабораторию нанокompозитов на основе промышленных полимеров в ФГУП НИИ им. Л.Я. Карпова, в 1996-2006 гг. возглавлял «Центр по композиционным материалам» Министерства образования и науки.

В настоящее время А.К. Микитаев – член редколлегии журналов «Материаловедение», «Пластические массы», ранее являлся членом редколлегии журнала «Высокомолекулярные соединения».

В 1990 -1996 гг. профессор А.К. Микитаев был народным депутатом Российской Федерации, членом Верховного Совета РФ (Председателем подкомитета по науке), Председателем Комиссии по вопросам гражданства при Президенте Российской Федерации, начальником Управления по вопросам гражданства Администрации Президента России. По поручению Президента России Б.Н. Ельцина профессор А.К. Микитаев принял активное участие в организации РАН.

За прошедшие годы достижения профессора А.К. Микитаева в области науки и подготовки кадров высшей квалификации отмечены орденами «Знак почета», «Дружба народов», почетными званиями «Заслуженный деятель науки Кабардино-Балкарской республики», «Заслуженный деятель науки Российской Федерации», награжден почетными грамотами Министерства Образования и Науки Российской Федерации и Федерального агентства по науке и инновациям Российской Федерации, грамотами Верховных советов Кабардино-Балкарской и Чеченской республик. В 2008 г. А.К. Микитаеву была присуждена почетная награда Бельгии - орден «За заслуги в области изобретательства» высшей степени (Grand Officer – Великий Офицер).

Свой юбилей профессор А.К. Микитаев встречает в расцвете творческих сил, в хорошем настроении и здравии, с большими планами на перспективу, успешного исполнения которых ему желают коллеги.

А.А. Берлин

(Директор института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, академик РАН),

Г.Е. Заиков

(Руководитель отдела биологической и химической физики полимеров Института биофизической химии РАН им. Н.М. Эмануэля, профессор)

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.

Перспективы использования нанотехнологий в фосфорной промышленности и в производстве катализаторов и сорбентов 3

Злотский С.С., Михайлова Н.Н.

Синтез и некоторые реакции алкенил-гем.-дихлорциклопропанов 13

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Григорьев А.М., Мельник А.А., Рудакова Л.В.

Хроматографические методы определения дротаверина и идентификация его производных и метаболитов в биообразцах 18

Хомутова Е.Г., Останина О.И.

Каталитическая активность соединений осмия при определении осмия по реакции окисления броматом калия арсенита натрия и нейтрального красного каталитическим методом 23

Кузьмичева Г.М., Антонова М.О., Чернобровкин М.Г., Руденко В.И., Мельников Д.В.

Определение состава мочи и мочевых камней и установление связи между ними 26

Суров О.В., Воронова М.И., Мамардашвили Н.Ж., Захаров А.Г.

Давление пара макроциклических соединений по данным эффузионного метода Кнудсена 30

Поленов Ю.В., Егорова Е.В.

Восстановление 4-нитрозодифениламина диоксидом тиомочевины в бинарном растворителе диметилсульфоксид - вода 33

Крылов Е.Н., Вирзум Л.В., Смелова Т.В., Иванова Ю.М.

Функция Фукуи как индекс реакционной способности монозамещенных бензола в реакции ароматического нитрования 37

Томуева А.Ш., Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М.

Синтез и структурно-химические исследования клатратных соединений терефталатов меди(II) и кадмия(II) 43

Яковлева А.А., Чыонг С.Н.

Влияние рН на адсорбцию олеата натрия на тальке Оротского месторождения 47

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Братков И.В., Смирнов Н.Н., Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю., Юдина Т.Ф.

Исследование механохимического окисления углеродных материалов 52

Кузнецов В.В., Кладити С.Ю.

Особенности электрохимического поведения диоксидомарганцевых анодов, модифицированных оксидами молибдена 55

Кувалдина Е.В.

Кинетика топографических и химических изменений на поверхности полипропилена под действием активного кислорода 59

Нифталиев С.И., Лыгина Л.В., Перегудов Ю.С., Богунов С.И., Хрипушин В.В., Бакаева Ю.В.

Изучение влияния дисперсности химически осажденного карбоната кальция на свойства ПВХ-композиций 64

Стокосенко В.Г., Коньчева М.В., Неманова Ю.В., Морыганов А.П. Оценка возможности совмещения процессов химической модификации пеньковых и джутовых волокон и их крашения кубовыми и сернистыми красителями	66
Аппазов А.Ю., Пыхалова Н.В., Баламедова У.А. Получение высококачественных дизельных топлив методом жидкостной экстракции	71
Казак С.В., Царик Л.Я., Рохин А.В., Федорин А.Ю. Радикальная полимеризация диэтилфумарата в присутствии ионной жидкости	74
Федяева О.А. Гидрирование оксидов углерода на твердых растворах $Cd_xHg_{1-x}Te$	77
Чаусов Ф.Ф., Казанцева И.С., Акашкина Р.Г., Кузькина С.П., Закирова Р.М. Анализ молекулярной структуры и эксплуатационных свойств ингибиторов солеотложений и коррозии	81
Липин А.А., Липин А.Г., Кириллов Д.В. Моделирование процесса сушки и демономеризации полиамида в аппарате с кипящим слоем	85
Беляков А.Н., Жуков В.П., Асташов Н.С. Влияние концентрации твердой фазы на эффективность аэродинамической классификации	89
Скичко Е.А., Кручинин К.В., Раков Э.Г., Кольцова Э.М. Разработка программного комплекса для моделирования кинетики синтеза и структуры углеродных нанотрубок, нановолокон	93
Суханов А.С., Капранова А.Б., Лупанов А.П., Лебедев А.Е. Механика движения сыпучих сред по криволинейным лопаткам центробежных измельчителей	98

ХРОНИКА

VII Международная научно – практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы»	102
Эмануэлевские чтения – 2011	104

ПЕРСОНАЛИИ

Микитаев Абдулах Касбулатович. 50 Лет в науке.....	105
---	-----

CONTENTS

REVIEWS

Kochetkov S.P., Smirnov N.N., Ilyin A.P.
Prospects of nanotechnology use in phosphate industry and in production of catalysts and sorbents 3

Zlotskiy S.S., Mikhaylova N.N.
Synthesis and some reactions of alkenyl-*hem*-dichlorocyclopropanes13

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Grigoryev A.M., Melnik A.A., Rudakova L.V.
Chromatographic methods of drotaverine determination and identification of its derivatives and metabolites in biosamples18

Khomutova E.G., Ostanina O.I.
Osmium compounds catalytic activity at osmium determination on oxidation reaction with potassium bromate of arsenit sodium and neutral red by catalytic method23

Kuz'micheva G.M., Antonova M.O., Chernobrovkin M.G., Rudenko V.I., Mel'nikov D.V.
Composition determination of urine and urinary stones and establish relation between them26

Surov O.V., Voronova M.I., Mamardashvili N.Zh., Zakharov A.G.
Vapor pressures of macrocyclic compounds on data of Knudsen effusion method30

Polenov Yu.V., Egorova E.V.
Reduction of 4- nitrosodiphenylamine with thiourea dioxide in binary solvent dimethylsulfoxide – water33

Krylov E.N., Virzum L.V., Smelova T.V., Ivanova Yu.M.
Fukui function as index of reactivity of benzene monosubstituted compounds in reaction of aromatic nitration37

Tomuyeva A.Sh., Usubaliev B.T., Ganbarov D.M.
Synthesis and structure-chemical studies of clatrate compounds of terephthalates of copper (II) and cadmium (II)43

Yakovleva A.A., Chyong S.N.
pH influence on sodium oleate adsorption onto talc of Onotsk deposit47

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Bratkov I.V., Smirnov N.N., Ershova T.V., Beiyliina N.Yu., Yudina T.F.
Investigation of mechanochemical oxidation of carbon materials52

Kuznetsov V.V., Kladiti S.Yu.
Peculiarities of electrochemical behavior of dioxymanganese anodes modified by molybdenum oxides55

Kuvaldina E.V.
Topographic and chemical changes kinetics on polypropylene surface under action of active oxygen59

Niftaliev S.I., Lygina L.V., Peregudov Yu.S., Bogunov S.I., Khripushin V.V., Bakaeva Yu.V.
Study of influence of chemically precipitated calcium carbonate dispersity on properties of polyvinylchloride compositions64

Stokozenko V.G., Konycheva M.V., Nemanova Yu.V., Moryganov A.P.
Possibility evaluation of combination of chemical modification processes of hemp and jute fibers and their dyeing with sulfur and vat dyes66

Appazov A.Yu., Pykhalova N.V., Balamedova U.A. Manufacture of high-quality diesel fuels by liquid extraction method	71
Kazak S.V., Tsarik L.Ya., Rokhin A.V., Fedorin A.Yu. Radical polymerization of diethyl fumarate in presence of ionic liquid	74
Fedyaeva O.A. Hydrogenation of carbon oxides on solid solutions of $Cd_xHg_{1-x}Te$	77
Chausov F.F., Kazantseva I.S., Akashkina R.G., Kuz'kina S.P., Zakirova R.M. Analysis of molecular structure and operational properties of inhibitors of scale and corrosion	81
A.A. Lipin, A.G. Lipin, D.V. Kirillov Modeling process of drying and monomers removal from polyamide in apparatus with fluidized bed	85
Belyakov A.N., Zhukov V.P., Astashov N.S. Influence of solid phase concentration on efficiency of aerodynamic classification	89
Skichko E.A., Kruchinin K.V., Rakov E.G., Koltsova E.M. Development of program complex for modeling synthesis kinetics and structure of carbon nanotubes, nanofibers	93
Suhanov A.S., Kapranova A.B., Lupanov A.P., Lebedev A.E. Mechanics of movement of friable media along curvilinear blades of centrifugal breaking	98

CHRONICLE

Khashirov S.Yu., Zaikov G.E. VII International Scientific-Practical Conference "New Polymer Composition Materials"	102
Varfolomeev S.D., Zaikov G.E. Emanuel Readings 2011	104

PERSONALS

Mikitayev Abdulah Kasbulatovich. 50 Years In Science	105
---	-----

А Б С Т Р А К Т С

*S.P. KOCHETKOV, N.N. SMIRNOV, A.P. ILYIN***PROSPECTS OF NANOTECHNOLOGY USE IN PHOSPHATE INDUSTRY AND IN PRODUCTION OF CATALYSTS AND SORBENTS**

Taking into account the changes in structure of world production and consumption of fertilizers, pure phosphoric salts as well as the catalysts and sorbent use on different steps of productions mentioned above the prospects of nano-technologies and nano-compositions applications for such purposes were shown. The application of those technologies allows increasing the environmental and economic efficiency as well as a safety of production. The nano-methods analysis of production was given in the form of review of published papers and developments which were carried out by authors of given report.

Key words: mechanochemical synthesis, phosphate raw materials, extraction phosphoric acid, activated carbon, oxide catalysts, disperse-condensation method of production of nano-powder systems

*S.S. ZLOTSKIY, N.N. MIKHAYLOVA***SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF ALKENYL-HEM-DICHLOROCYCLOPROPANES**

The conditions of hem.-dichlorocyclopropanes synthesis and the reaction on the base of hem.-dichlorocyclopropanes proceeding with the carbocycle decomposition and halogen substitution were considered. The reactions of vinyl- hem.-dichlorocyclopropanes on the double bond without affecting the cyclopropane ring were studied. A prospect of application of such kind compounds for organic synthesis was shown.

Key words: hem.-dichlorocyclopropanes, dichlorocarbenation, carbens, hydrogenation, adducts

*A.M. GRIGORYEV, A.A. MELNIK, L.V. RUDAKOVA***CHROMATOGRAPHIC METHODS OF DROTAVERINE DETERMINATION AND IDENTIFICATION OF ITS DERIVATIVES AND METABOLITES IN BIOSAMPLES**

Methods of drotaverine determination by GC-MS and HPLC in urine and tissue extracts including the sample preparation with liquid-liquid or solid-liquid extraction were proposed. A number of products of its oxidation and metabolites in biosamples were identified. UV, GC-MS and HPLC characteristics of these compounds are given. Detection limits of drotaverine are 9 and 2 ng/ml for the GC-MS and HPLC, respectively.

Key words: drotaverine, determination, oxidation, metabolites, GC-MS, HPLC, solid phase extraction

*E.G. KHOMUTOVA, O.I. OSTANINA***OSMIUM COMPOUNDS CATALYTIC ACTIVITY AT OSMIUM DETERMINATION ON OXIDATION REACTION WITH POTASSIUM BROMATE OF ARSENIT SODIUM AND NEUTRAL RED BY CATALYTIC METHOD**

The catalytic activity of osmium solutions in the oxidation reaction of arsenic (III) and neutral red by potassium bromate was studied. It was found that the reaction is catalized as the osmium tetroxide as the potassium hexachlorosmate. The osmium determination was possible in both forms, and at hexachlorosmate determination it was not required of osmium separation from a matrix by osmium tetroxide distillation.

Key words: osmium, catalytic method, catalytic activity, flow-injection system

*G.M. KUZ'MICHEVA, M.O. ANTONOVA, M.G. CHERNOBROVKIN,**V.I. RUDENKO, D.V. MEL'NIKOV***COMPOSITION DETERMINATION OF URINE AND URINARY STONES AND ESTABLISH RELATION BETWEEN THEM**

Known methods of determining the composition of urine - biochemical (clinical), and chemical - are compared with each other, and application of urine complex analysis was proposed for the wide use in medical practice. On the base of comparison of urinary stones and urine composition some indicators were revealed showing their relationships and allowing to judge by separate ions about the possibility of stone formation.

Key words: urolithiasis, chromatographic methods, urine clinical analysis, chemical analysis, enzymatic analysis

O.V. SUROV, M.I. VORONOVA, N.Zh. MAMARDASHVILI, A.G. ZAKHAROV
VAPOR PRESSURES OF MACROCYCLIC COMPOUNDS ON DATA OF KNUDSEN
EFFUSION METHOD

For the first time the saturated vapor pressures of some macrocyclic compounds were determined with the Knudsen's effusion method in the wide temperature range. The average values of sublimation enthalpies and entropies for temperature ranges under study were calculated.

Key words: vapor pressure, sublimation thermodynamics, macrocyclic compounds

Yu.V. POLENOV, E.V. EGOROVA
REDUCTION OF 4- NITROSODIPHENYLAMINE WITH THIOUREA DIOXIDE IN BYNARY
SOLVENT DIMETHYLSULFOXIDE – WATER

The kinetic of reaction of interaction between 4- nitrosodiphenylamine (4-NDFA) and thiourea dioxide in bynary solution dimethylsulfoxide - water was investigated. Simultaneously with the reduction of 4-NDFA the interaction of reducer and the dissolved oxygen of air was revealed to proceed with appreciable rate. At the change in the solvent composition the reaction rate was established to change. It is connected with the change in concentrations of decomposition intermediats of thiourea dioxide.

Key words: 4-nitrozodiphenylamine, 4-aminodiphenylamine, thiourea dioxide, dimethylsulfoxide, kinetic

E.N. KRYLOV, L.V. VIRZUM, T.V. SMELOVA, Yu.M. IVANOVA
FUKUI FUNCTION AS INDEX OF REACTIVITY OF BENZENE MONOSUBSTITUTED
COMPOUNDS IN REACTION OF AROMATIC NITRATION

The analysis of reactivity (substrate and positional selectivity) of benzene mono substituted derivatives was carried out in the frame of theoretical approaches based on the theory of density functional of reactivity index-Fukui function. The given index was shown to describe sufficiently the dynamics of electro donor ability of ortho, metha and para positions of ring that appropriates close to linear correlations of logarithmic anamorposises of reactivity (in form of factors of partial rates and relative yield of isomeric products of nitration) and values of Fukui functions or their differences, respectively.

Key words: monosubstituted benzenes, nitration reactions, relative reactivity, isomer distribution, Fukui function

A.SH. TOMUYEVA, B.T. USUBALIEV, D.M. GANBAROV
SYNTHESIS AND STRUCTURE-CHEMICAL STUDIES OF CLATRATE COMPOUNDS
OF TEREPHTHALATES OF COPPER (II) AND CADMIUM (II)

On the base of complex compounds the clatrates of Cu (II) and Cd (II) with terephtalic acid were synthesized. The obtained crystals were undergone to X - ray, elemental, IR-spectroscopic and derivatographic analysis. On the results of analysis the chemical strutures of clatrate compounds were established.

Key words: complex compounds, terephtalates, synthesis, copper, cadmium

A.A. YAKOVLEVA, S.N. CHYONG
pH INFLUENCE ON SODIUM OLEATE ADSORPTION ONTO TALC OF ONOTSK DEPOSIT

The dependence of absorbing capacity of Onotsk deposit talc on the pH medium was investigated. A role of H⁺ and OH⁻ ions in differently characteristic mechanism of the sodium oleate adsorption from aqueous solutions onto this adsorbent was revealed.

Key words: pH action, adsorption, sodium oleate, Onotsk deposit talc, surface tension

I.V. BRATKOV, N.N. SMIRNOV, T.V. ERSHOVA, N.Yu. BEIYLINA, T.F. YUDINA
INVESTIGATION OF MECHANOCHEMICAL OXIDATION OF CARBON MATERIALS

The process of oxidation of graphitized coke was studied. Dependences of interplanar distances on the time and on the amount of inputted energy were established. The degree of graphitization and amount of amorphous carbon was determined.

Key words: mechanochemical oxidation, graphitized coke

V.V. KUZNETSOV, S.Yu. KLADITI
PECULIARITIES OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF DIOXYMANGANESE ANODES
MODIFIED BY MOLYBDENUM OXIDES

The selective ability of MnO₂-anode materials containing manganese and molybdenum oxides with respect to the oxygen evolve reaction in chloride-containing solutions was investigated at pH range of 2.0 – 8.0.

The reasons of selective behavior of dioxidemanganese anodes modified with molybdenum oxides in chloride-containing media were discussed at different pH values. In the presence of Br⁻ ions in solution the MnMoO_x-anodes were found to lose their selectivity with respect to reaction of oxygen evolving.

Key words: anodic behavior, oxide electrode materials, selectivity

E.V. KUVALDINA

TOPOGRAPHIC AND CHEMICAL CHANGES KINETICS ON POLYPROPYLENE SURFACE UNDER ACTION OF ACTIVE OXYGEN

The study results of topographic and chemical changes kinetics on the film polypropylene surface under the action of individual active particles of low temperature plasma of oxygen are presented. The action of metastable oxygen molecules in the state O₂(a¹Δ_g) results in both the formation of carbonyl groups in different environment and etching without relief substantial changes. Under the action of oxygen atoms the alcohol groups are formed and destruction occurs via pores formation resulting in the surface roughness increase. An efficiency of these active particles action is grown in the presence of UF - quanta and charged particles.

Key words: plasma, oxygen, active particles, polypropylene, topography, modification, infrared spectrum

*S.I. NIFTALIEV, L.V. LYGINA, Yu.S. PEREGUDOV, S.I. BOGUNOV,
V.V. KHRIPUSHIN, Yu.V. BAKAEVA*

STUDY OF INFLUENCE OF CHEMICALLY PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE DISPERSITY ON PROPERTIES OF POLYVINYLCHLORIDE COMPOSITIONS

The opportunity of a fine-dispersed calcium carbonate application as a filler for compositions on a base of plasticized polyvinylchloride was investigated. The influence of calcium carbonate dispersity and its mass fraction on the main physical-chemical parameters of developed compositions was studied.

Key words: chemically precipitated calcium carbonate, compositions on a base of plasticized polyvinylchloride, filler, dispersity

V.G. STOKOZENKO, M.V. KONYCHEVA, Yu.V. NEMANOVA, A.P. MORYGANOV

POSSIBILITY EVALUATION OF COMBINATION OF CHEMICAL MODIFICATION PROCESSES OF HEMP AND JUTE FIBERS AND THEIR DYEING WITH SULFUR AND VAT DYES

On the base of study of reduction properties of systems which are formed at an alkaline treatment of hemp and jute fibers the ground of combination possibility to single step of process of chemical modification and dyeing with sulfur and vat dyes was done.

Key words: hemp fiber, jute fiber, chemical modification, sulfur dye, vat dye

A.Yu. APPAZOV, N.V. PYKHALOVA, U.A. BALAMEDOVA

MANUFACTURE OF HIGH-QUALITY DIESEL FUELS BY LIQUID EXTRACTION METHOD

In given work, the extractive purification was proposed using N-methylpyrrolidone for refining diesel fuels. For this it is quite enough to subject to extraction the heavy part of initial wide diesel fraction followed by its mixing with appropriate light fraction to bring the value of cetane number, sulfur content and aromatic hydrocarbons in diesel fuel up to the requirements of Euro-3 class.

Key words: liquid extraction, diesel fuel, cetane number, aromatic hydrocarbons, sulfur content, N-methylpyrrolidone

S.V. KAZAK, L.YA. TSARIK, A.V. ROKHIN, A.Yu. FEDORIN

RADICAL POLYMERIZATION OF DIETHYL FUMARATE IN PRESENCE OF IONIC LIQUID

Results of radical polymerisation of diethyl fumarate in the presence of the ionic liquid ethylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, with initiators – 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) and benzoyl peroxide (BP) are presented. The dependence of polymer yield on molar ratio of ionic liquid: diethyl fumarate, type and amount of the initiator as well as a duration of process was shown.

Key words: ionic liquids, radical polymerization, diethyl fumarate, ethylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, NMR spectra

O.A. FEDYAEVA

HYDROGENATION OF CARBON OXIDES ON SOLID SOLUTIONS OF Cd_xHg_{1-x}Te

In given study the results of study of catalytic properties of semi conductor materials CdTe and Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te for hydrogenation reactions of carbon oxides are presented. The main hydrogenation product was shown to be formaldehyde. It was shown by the methods of gas chromatography, chemical analysis, IR spectroscopy, electrophysical ones, pH measurements and non- aqueous conductometric titration. The impact me-

chanism of mutual adsorption of $\text{CO} + \text{H}_2$ and $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ with a participation of intermediate compounds in the form of hydrocarbonyles, formyle ligands and formiate structures was confirmed.

Key words: adsorption, active sites, adsorption mechanism, catalytic hydrogenation

F.F. CHAUSOV, I.S. KAZANTSEVA, R.G. AKASHKINA, S.P. KUZ'KINA, R.M. ZAKIROVA
ANALYSIS OF MOLECULAR STRUCTURE AND OPERATIONAL PROPERTIES OF INHIBITORS OF SCALE AND CORROSION

A comparative study of the molecular structure of inhibitors of scale and corrosion by IR-spectroscopy and X-ray diffraction was carried out. Inhibitors were shown to differ by levels of protonation of phosphonate groups as well as by content of inorganic impurities, and it leads to the previously identified significant difference in their operational indicators. It was concluded that under coordination of phosphonate group the localized π -bond is retained, whereas the triple axis of symmetry is absent at coordinated phosphonate group.

Key words: scale inhibitors, corrosion inhibitors, 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid complex with zinc, IR-spectra, X-ray diffraction

A.A. LIPIN, A.G. LIPIN, D.V. KIRILLOV
MODELING PROCESS OF DRYING AND MONOMERS REMOVAL FROM POLYAMIDE IN APPARATUS WITH FLUIDIZED BED

The mathematical description of combine process of drying and monomers removal from polyamide in the apparatus with fluidized bed, which allows predicting moisture and low-molecular-weight compounds content in polymer granules, the temperature condition and process duration is given. The comparison of results of theoretical and experimental studies of the process was carried out.

Key words: drying, fluidized bed, mathematical modeling, monomers removal, polyamide

A.N. BELYAKOV, V.P. ZHUKOV, N.S. ASTASHOV
INFLUENCE OF SOLID PHASE CONCENTRATION ON EFFICIENCY OF AERODYNAMIC CLASSIFICATION

The mathematical model of process of powder aerodynamic classification in a gravity apparatus based on Boltzmann equation and taking into account the influence of feed particle size and powder concentration on the efficiency of classification was developed. Some results of process numerical studies are presented.

Key words: gravity classification, mathematical model, Boltzmann equation, powder concentration, particles size

E.A. SKICHKO, K.V. KRUCHININ, E.G. RAKOV, E.M. KOLTSOVA
DEVELOPMENT OF PROGRAM COMPLEX FOR MODELING SYNTHESIS KINETICS AND STRUCTURE OF CARBON NANOTUBES, NANOFIBERS

The modeling the synthesis kinetics of carbon nanotubes and nanofibers by means of methane catalytic decomposition process was carried out. Programs were developed which allow obtaining an information on the concentration of every compound taking place in the pyrolysis process in any moment of time in any position in the reactor. Also, programs allow simulating the growth and formation of nanotubes and nanofibers of different structure.

Key words: methane catalytic pyrolysis, carbon nanotubes, nanofibers, modeling, structure

A.S. SUHANOV, A.B. KAPRANOVA, A.P. LUPANOV, A.E. LEBEDEV
MECHANICS OF MOVEMENT OF FRIABLE MEDIA ALONG CURVILINEAR BLADES OF CENTRIFUGAL BREAKING

On the heterogeneous systems mechanic the mathematical description of friable medium movement along curvilinear blade of the centrifugal breaking was proposed at the assumption of uniform outflow of the material from the blade. The method of the estimation of percussive velocity of the movement of friable medium was developed. That method allows calculating the angle characteristic of the set-up blade as a function of its constructional and operation parameters.

Key words: friable mixture, dispersed phase, porosity, restitution coefficient, centrifugal breaking, curvilinear blade, dry friction law, heterogeneous systems mechanics

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ, ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).
(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;
Martynov M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ**: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**