

УДК 547-304+547-305

Г.Р. Березина, И.С. Фомина

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ФРАГМЕНТАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ *m*-ДИАМИНОВ(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: berezina@isuct.ru

Взаимодействием индандиона-1,3 с 2,4-диамино-бензолсульфокислотой и 2,4-аминофенолом синтезированы арилендиамины и макрогетероциклические соединения на их основе. Приведены данные инфракрасной и электронной спектроскопии.

Ключевые слова: индандион, диамины, синтез, исследование, спектроскопия, макрогетероциклические соединения

Макрогетероциклические соединения – это соединения, молекулы которых имеют циклическое строение и содержат не менее 12 атомов (азота, углерода, серы и т.д.) в большом внутреннем цикле [1-5]. Макроциклы находят применение в тонком органическом синтезе, координационной, аналитической химии, техническом катализе и ряде других областей [3,5].

Данная работа является продолжением исследований в области синтеза и изучения физико-химических свойств макрогетероциклических соединений различного строения [6-10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения измерены на приборе Hitachi U-2010 в органических растворителях и 1 %-ном растворе гидроксида натрия, в кварцевых кюветах при 20°C. ИК спектры получены на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в КВг. Для контроля чистоты синтезированных соединений использовали ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент – ацетон-хлороформ, 1:1 по объему). Данные элементного анализа получены на приборе CHNS-O Analyzer FlashEA 1112 Series.

2,4-Бис[(1-оксо-1*H*-инден-3-ил)амино]-бензолсульфокислота (IV). Смесь 2.4 ммоль индандиона-1,3 (I) и 1.2 ммоль 2,4-диамино-бензолсульфокислоты (II) нагревали в 15 мл этилового спирта при кипении 8 ч. Выпавший при охлаждении реакционной массы осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили на воздухе. Органические примеси удаляли экстракцией в аппара-

те Сокслета кипящим ацетоном. Выход 0.35 г (66 %), порошкообразное вещество желто-зеленого цвета, R_f 0.6, не плавится до 300°C, растворимо в серной кислоте, ДМФА, 1% растворе гидроксида натрия. Продукт не подвергается гидролизу в кипящей конц. соляной кислоте. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): в ДМФА: 344, 515 (4.1), 650, 706, 775; в конц. H_2SO_4 : 332, 405; в 1% р-ре NaOH: 328, 522 (3.87). ИК спектр: ν , cm^{-1} : (C=O) 1714; (C-C) 1156; (C=C) 1687; (S=O) 987; (C-N) 1221; (O-H) 2891; (N-H) 3418; (C-S) 637; δ (N-H) 1609; (O-H) 1249; δ (C-H) 1349. Найдено, %: С 64.1; Н 3.3; N 5.9; O 17.4; S 6.8. $C_{24}H_{14}N_2O_5S_1$. Вычислено, %: С 64.9; Н 3.6; N 6.3; O 18.0; S 7.2.

Аналогично получено соединение (V).

3-[[4-Гидрокси-3-[1-оксо-1*H*-инден-3-ил]-амино]фенол]-1*H*-инден-1-он (V). Выход 0.5 г (77 %), порошкообразное вещество зеленого цвета, R_f 0.5, не плавится до 300°C, растворимо в серной кислоте, ДМФА, ацетоне, этаноле, хлороформе, 1 %-ном растворе гидроксида натрия. Продукт не подвергается гидролизу в кипящей конц. соляной кислоте. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): в ДМФА: 512 (4.2), 645, 706, 775; в конц. H_2SO_4 : 338, 390, 505; в этаноле: 338, 523 (3.9), 710, 782; в хлороформе: 372, 393, 577; в 1% р-ре NaOH: 362, 521 (3.7). ИК спектр: ν , cm^{-1} : (C=O) 1733; (C-C) 1272; (C=C) 1686; (C-N) 1203; (O-H) 2912; (N-H) 3408; (C-O) 1220; δ (N-H) 1462; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: С 73.9; Н 3.8; N 7.2; O 12.2. $C_{24}H_{14}N_2O_3$. Вычислено, %: С 75.8; Н 4.2; N 7.4; O 12.6.

2,4-Бис[(1-имино-1*H*-инден-3-ил)амино]-бензолсульфокислота дигидрохлорид (VI). Смесь 0.8 ммоль индандиона-1,3 (I) и 26 ммоль ацетата аммония кипятили в 10 мл ледяной уксусной кислоты 2 ч. Реакционную массу охлаждали, разбавляли 10 мл воды, прибавляли 5 мл соляной кислоты и выдерживали 3 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 0.11 г (32 %), порошкообразное вещество темно-зеленого цвета, R_f 0.55. УФ спектр, λ_{max} , нм: в ДМФА: 354, 440. ИК спектр: ν , cm^{-1} : (S=O) 980; (C-C) 1272; (C=C) 1686; (C-N) 1203; (O-H) 2912; (N-H₂) 3408; (C-S) 637; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: C 59.8; H 3.9; N 11.3; O 10.0; S 6.5. C₂₄H₂₀N₄O₃SCl₂. Вычислено, %: C 60.0; H 4.2; N 11.7; O 10.0; S 6.7.

Аналогично получено соединение (VII).

2,4-Бис[(1-имино-1*H*-инден-3-ил)амино]-фенол дигидрохлорид (VII). Выход 0.27 г (54 %), порошкообразное вещество серо-зеленого цвета, R_f 0.45. УФ спектр, λ_{max} , нм: в ДМФА: 341, 425, 485; в хлороформе: 341, 425, 485; в конц. H₂SO₄: 340, 475. ИК спектр: ν , cm^{-1} : (C-C) 1272; (C=C) 1686; (C-N) 1203; (O-H) 2912; (N-H₂) 3408; (C-O) 1220; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: C 62.6; H 4.3; N 11.7; O 3.0. C₂₄H₂₀N₄OCl₂. Вычислено, %: C 63.9; H 4.4; N 12.4; O 3.6.

2,4-Бис[(1*E*)-1-имино-1*H*-инден-3-ил]-амино]-бензолсульфокислота (VIII). Соединение (VI) растворяли в 10 мл этилового спирта при нагревании, нейтрализовали 10 %-ным раствором щелочи. Выдерживали 24 ч при комнатной температуре, отфильтровывали и промывали небольшим количеством разбавленного водного этилового спирта (1:1). Выход 0.06 г

(50 %), порошкообразное вещество темно-зеленого цвета, с $T_{разл.}$ 265°C, R_f 0.65. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): в ДМФА: 330, 585 (4.5); в хлороформе: 335, 420 (4.0), 480; в конц. H₂SO₄: 349, 480 (4.6), 595. ИК спектр: ν , cm^{-1} : (C-C) 1272; (C=C) 1605; (C-N) 1611; (C=N) 1480; (NH) 3454; (C-S) 976; (S=O) 1088; (O-H) 2912; δ (N-H) 1462; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: C 64.1; H 3.8; N 12.1; O 10.1; S 6.6. C₂₄H₁₈N₄O₃S₁. Вычислено, %: C 65.2; H 4.1; N 12.7; O 10.9; S 7.1.

Аналогично получено соединение (IX).

2,4-Бис[(1*E*)-1-имино-1*H*-инден-3-ил]амино]-фенол (IX). Выход 0.22 г (63 %), порошкообразное вещество желто-зеленого цвета, R_f 0.6, с $T_{разл.}$ 243°C. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): в ДМФА: 335, 480, 585 (4.5); в конц. H₂SO₄: 335, 480 (4.3), 590; в хлороформе: 341, 476 (4.7), 595. ИК спектр: ν , cm^{-1} : (C-C) 1272; (C=C) 1686; (C-N) 1203; (C=N) 1585; (O-H) 2912; (N-H) 3408; (C-O) 1220; δ (N-H)

1462; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: C 75.8; H 4.5; N 14.7; O 3.8. C₂₄H₁₈N₄O. Вычислено, %: C 76.2; H 4.8; N 14.8; O 4.2.

Цикло[[2,2',4,4'-бис[(1*E*)-1-имино-1*H*-инден-3-илиден]-бензолсульфокислота] (X). Смесь 1.35 ммоль соединения (VIII) и 1.55 ммоль 2,4-диамино-бензолсульфокислоты (II) нагревали в 7 мл ледяной уксусной кислоты при кипении 3 ч. По окончании реакции массу охлаждали, выливали в воду, нейтрализовали слабым раствором щелочи. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, эфиром, спиртом и сушили на воздухе. Не растворим в воде, щелочи; растворим в ДМФА, хлороформе, конц. H₂SO₄. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на окиси алюминия (II), используя в качестве элюента ацетон:хлороформ-1:1. Продукт не подвергается гидролизу в конц. соляной кислоте при кипении в течение 2 ч.

Выход 0.08 г (85 %), порошкообразное вещество красно-коричневого цвета, R_f 0.7, не плавится до 300°C. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): в ДМФА: 343, 405 (4.4), 744 (ДМФА); в хлороформе: 330, 405, 495 (4.1), 743; в конц. H₂SO₄: 340, 481 (4.3), 595. ИК спектр: ν , cm^{-1} : (S=O) 1615; (C-C) 1272; (C=C) 1686; (C-N) 1203; (O-H) 2912; (N-H) 3408; (C-O) 1220; δ (N-H) 1462; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: C 59.2; H 3.3; N 8.9; O 15.2; S 9.7. C₃₀H₂₀N₄O₆S₂. Вычислено, %: C 60.4; H 3.4; N 9.4; O 16.1; S 10.7.

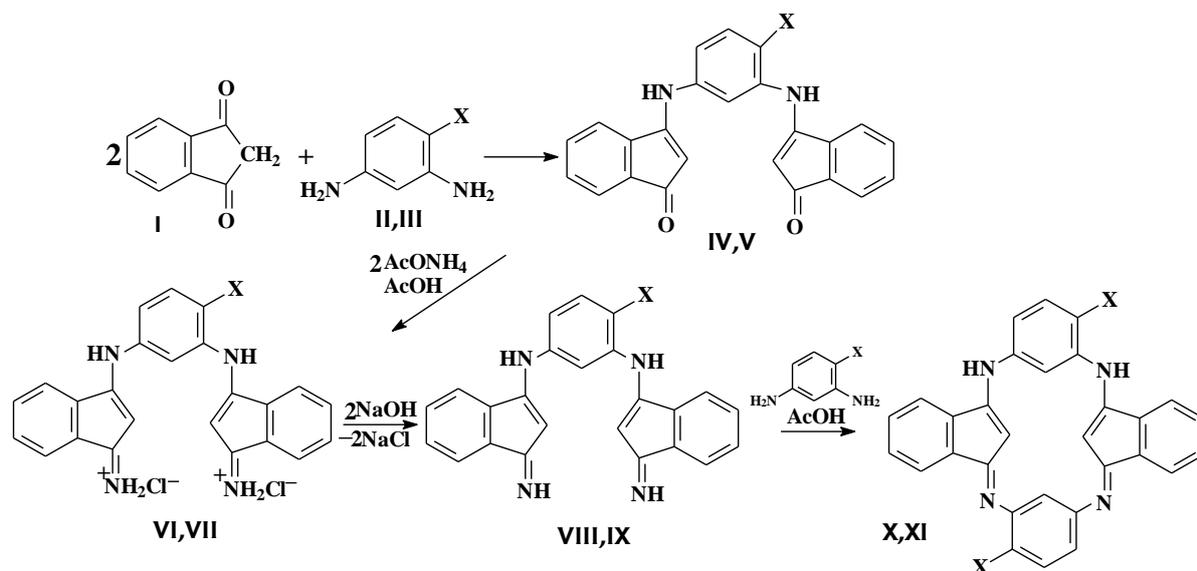
Аналогично получено соединение (XI).

Цикло[[2,2',4,4'-бис[(1*E*)-1-имино-1*H*-инден-3-илиден]-фенол] (XI). Выход 0.2 г (67 %), порошкообразное вещество красно-коричневого цвета, R_f 0.8, не плавится до 300°C. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): в ДМФА: 337, 485 (4.5), 597; в конц. H₂SO₄: 300, 480 (4.4); в хлороформе: 327, 347, 475 (4.8), 595. ИК спектр: ν , cm^{-1} : (C-C) 1272; (C=C) 1686; (C-N) 1203; (O-H) 2912; (N-H) 3408; (C-O) 1099; δ (N-H) 1462; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: C 76.8; H 4.3; N 11.5; O 6.0. C₃₀H₂₀N₄O₂. Вычислено, %: C 77.3; H 3.9; N 12.0; O 6.9.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Индандион-1,3 (I) образуется вследствие сложноэфирной конденсации эфира алкановой кислоты с диэфиром фталевой кислоты, в присутствии сильного основания, с последующим гидролизом β -кетозфира (декарбоксилирование β -кетокрбонной кислоты – кетонное расщепление) [11].

На основе индандиона-1,3 (I) и замещенных *m*-диаминов: 2,4-диамино-бензолсульфокислоты (II) [12] и 2,4-диаминофенола (III) [13] синтезированы арилендиамины (IV,V) и макрогетероциклические соединения (X,XI) по следующей схеме.



X = -SO₃H (II, IV, VI, VIII, X); -OH (III, V, VII, IX, XI)

Реакция образования арилендиаминов (IV, V) протекает в кипящем этиловом спирте в течение 8 ч. Арилендиамины (IV, V) – порошкообразные вещества желто-зеленого и зеленого цветов, разлагающиеся без плавления. Растворяются в ДМФА, ДМСО, ацетоне, 1 %-ном растворе гидроксида натрия, хлороформе, серной кислоте, не подвергаются гидролизу в кипящей соляной кислоте.

В ИК спектрах соединений (IV, V) обнаружены полосы поглощения в интервале 1725-1610 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы, а также полоса при 987 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям связи S=O (соединения IV) и полосы поглощения связи O-H при 2912 см⁻¹ (соединения V). Таким образом, ИК спектры подтверждают наличие определенных фрагментов и групп в молекулах диаминов.

Иминирование соединений (IV, V) проводили ацетатом аммония в ледяной уксусной кислоте при кипении реакционной массы. Добавлением конц. соляной кислоты к полученному уксусно-кислородному раствору выделяли менее растворимые соли арилендииминов – дигидрохлориды (VI, VII). Подщелачиванием спиртовых растворов солей получали арилендиимины (VIII, IX).

Дигидрохлориды (VI, VII) – порошкообразные вещества темно-зеленого и серо-зеленого цветов. Соединения (VIII, IX) окрашены в темно- и желто-зеленый цвет.

В ИК спектрах дигидрохлоридов (VI, VII) при 3563-2918 см⁻¹ наблюдаются полосы поглощения соответствующие валентным колебаниям групп NH₂. В синтезированных соединениях (VIII, IX) полоса валентных колебаний азометиновой связи ν_{C=N} находится при 1475-1618 см⁻¹ [12].

Макрогетероциклы (X, XI) получали взаимодействием соединений (VIII, IX) с *m*-диаминами (II, III) в ледяной уксусной кислоте и очищали методом колоночной хроматографии на окиси алюминия (II), используя в качестве элюента смесь ацетон-хлороформ, 1:1. Чистоту продуктов синтеза проверяли с помощью метода тонкослойной хроматографии. Макрогетероциклы (X, XI) – порошкообразные вещества красно-коричневого цвета, не подвергающиеся гидролизу в конц. HCl. В ИК спектрах соединений (X, XI) присутствуют валентные колебания связи S=O для соединения (X) при 1615 см⁻¹, связи C-O для соединения (XI) при 1099 см⁻¹, связи O-H для соединения (XI) при 2912 см⁻¹, а также колебания связи N-H в интервале 1491-1617 см⁻¹ [14]. Электронные спектры соединения (IV, V) характеризуются полосами поглощения в области 300-800 нм.

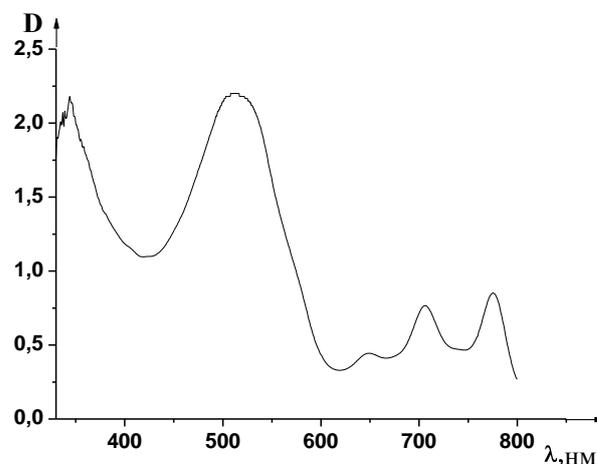


Рис. 1. Электронный спектр поглощения соединения (IV) в ДМФА

Fig. 1. Electron absorption spectrum of compound (IV) in DMF

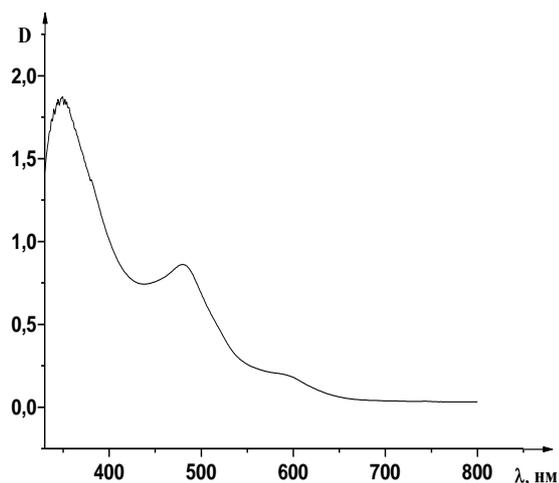
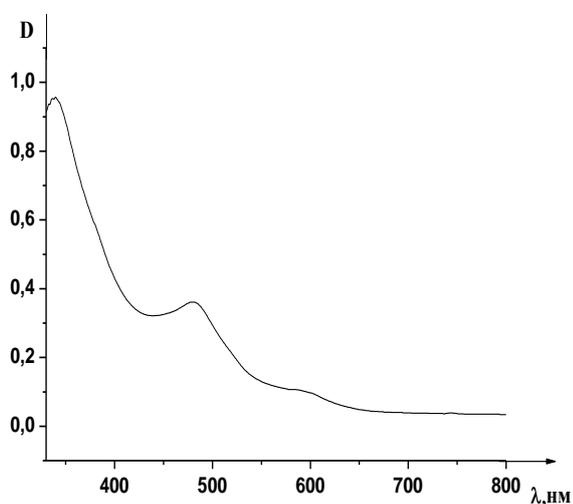
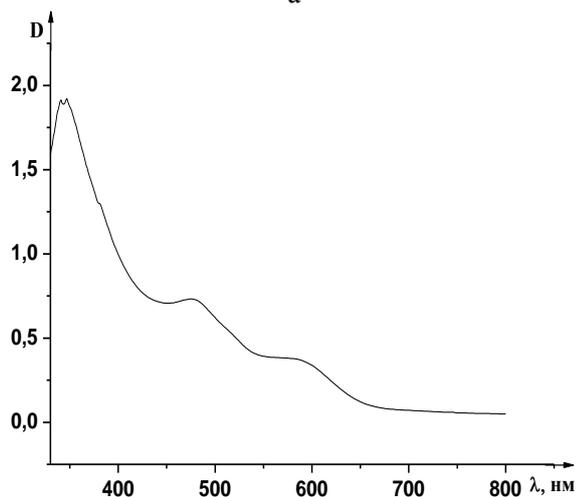


Рис. 2. Электронный спектр поглощения соединения (VIII) в конц. H_2SO_4
 Fig. 2. Electron absorption spectrum of compound (VIII) in concentrated H_2SO_4



а



б

Рис. 3. Электронные спектры поглощения: а - соединение (X) в конц. H_2SO_4 ; б - соединение (XI) в ДМФА
 Fig. 3. Electron absorption spectra: а - compound (X) in concentrated H_2SO_4 ; б - compound (XI) in DMF

Поглощение в области 300-390 нм (рис. 1) относится к электронным переходам с участием фрагментов индандиона-1,3, в области 500-600 нм вызваны π - π -электронными переходами в пределах цепи сопряжения арилендиамин. Наблюдаются полосы поглощения в области 700-800 нм. Соединения (IV, V) растворяются в 1%-ном растворе NaOH и имеют спектры поглощения в области 320-550 нм.

Соединения (VIII, IX) характеризуются полосами поглощения в области 300-400 и 420-600 нм (рис. 2). Исчезли полосы в области 700-800 нм.

В химии окрашенных органических соединений важнейшим понятием является понятие хромофора. Именно хромофор является причиной возникновения электронного спектра поглощения, в том числе и в видимой области, то есть причиной окраски. Под хромофором в органической химии понимается система взаимодействующих (сопряженных) π -электронов [4].

Макрогетероциклы (X, XI) имеют полосы поглощения, аналогичные соединениям (VIII, IX) с небольшим гипсохромным сдвигом (рис. 3). Образование макрогетероциклического кольца, в котором нет единой сопряженной системы, не вносит существенных изменений в электронные спектры поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Coordination chemistry of macrocyclic compounds. Ed. by Melson G.A. New York. London: Plenum press. 1979. 664 p.
2. Busch D.H. Chemistry of macrocyclic compounds. // Account Chem. Res. 1978. V. 11. N 10. P. 392.
3. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.;
 Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrines and phthalocyanines. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).
4. Смирнов Р.П., Березина Г.Р., Колесников Н.А., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 7. С. 3;
 Smirnov R.P., Berezina G.R., Kolesnikov N.A., Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 7. P. 3 (in Russian).
5. Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Березин М.Б. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 5. С. 903;
 Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeiykin A.S., Berezin M.D. // Zhurn. Fizich. Khim. 2009. V. 83. N 5. P. 903 (in Russian).
6. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П. // ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 12. С. 2036;
 Berezina G.R., Vorobiev U.G., Smirnov R.P. // Zhurn. Org. Khim. 1995. V. 65. N 12. P. 2036 (in Russian).
7. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П. // ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 6. С. 1018;
 Berezina G.R., Vorobiev Yu.G., Smirnov R.P. // Zhurn. Org. Khim. 1998. V. 68. N 6. P. 1018 (in Russian).
8. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П. // ЖОХ. 1999. Т. 35. Вып. 5. С. 808;
 Berezina G.R., Vorobiev Yu.G., Smirnov R.P. // Zhurn. Org. Khim. 1999. V. 35. N 5. P. 808 (in Russian).

9. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 1915;
Berezina G.R., Vorobiev Yu.G., Smirnov R.P. // Zhurn. Org. Khim. 1999. V. 69. N 11. P. 1915 (in Russian).
10. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Воробьева С.М., Андрейкина И.А // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 1355;
Berezina G.R., Vorobiev Yu.G., Vorobieva S.M., Andreiykina I.A. // Zhurn. Org. Khim. 2004. V. 74. N 8. P. 1355 (in Russian).
11. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир. 1999. С. 294-295;
Tietze L., Eicher T. Preparative Organic Chemistry. M.: Mir. 1999. P. 294-295 (in Russian).
12. Фирц-Давид Г.Э., Бланже Л. Основные процессы синтеза красителей. М.: ИЛ, 1957. С. 96;
Fierz-David G.E., Blangy L. General processes of dye synthesis. M.: IL, 1957. P. 96 (in Russian).
13. Швицер Ю. Производство химико-фармацевтических препаратов и технохимических препаратов. М.-Л.: ОНТИ. 1934. С. 247;
Schwiezer Yu. Manufacture of chemical and pharmaceutical products and technochemical preparations. M.-L.: ONTI. 1934. P. 247 (in Russian).
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Под ред. Ю.А. Пентина. М.: ИИЛ. 1963. 590 с.;
Bellamy L. Infrared spectra of complex molecules. Ed. Yu..A. Pentin. M.: IIL. 1963. 590 p. (in Russian).

НИИ Макрогетероциклических соединений,
кафедра технологии тонкого органического синтеза

УДК537.525

А.М. Ефремов, О.А. Семенова, С.М. Баринов

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПЛАЗМЕ СМЕСЕЙ МЕТАНА С АРГОНОМ

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

Проведено исследование стационарных параметров и состава плазмы смесей CH_4 -Ar переменного состава в условиях тлеющего разряда постоянного тока ($p=40-200$ Па, $i=30-70$ мА). Получены данные по приведенной напряженности электрического поля, энергетическим распределениям и концентрациям электронов. Проведен анализ кинетики процессов образования и гибели заряженных частиц.

Ключевые слова: метан, аргон, константа скорости, скорость, ионизация

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературная газоразрядная плазма смесей CH_4 -Ar применяется в технологии современной микро- и нанoeлектроники для «сухого» структурирования поверхности полупроводников типа A^2B^3 и A^3B^5 [1,2], а также оксидов цинка, индия и олова [3]. Основным преимуществом метансодержащих газовых систем, по сравнению с галогенсодержащими средами, здесь является сочетание высокой анизотропии и полирующего характера травления [4]. Кроме этого, смеси метана с аргоном и водородом используются для плазмохимического осаждения поли- и монокристаллических алмазоподобных углеродных пленок, обладающих уникальными физико-химическими свойствами [5].

Успешная реализация и оптимизация всех упомянутых технологий требуют понимания взаи-

мосвязей внешних (задаваемых) параметров плазмы и ее внутренних электрофизических характеристик, формирующих стационарные концентрации заряженных и нейтральных частиц. Из анализа работ [6-8] следует, что варьирование мольных долей компонентов смеси, состоящей из молекулярного и инертного газов, при постоянных внешних параметрах разряда (расход газа, давление, вкладываемая мощность) оказывает существенное влияние на электрофизические характеристики и состав плазмы. Механизм такого влияния проявляется через изменение энергетического распределения электронов и баланса скоростей процессов образования и гибели заряженных частиц. К сожалению, исследования подобного рода для плазмы смесей CH_4 -Ar отсутствуют.

Целью данной работы являлся анализ кинетики и механизмов процессов, формирующих стационарные электрофизические параметры и

концентрации заряженных частиц в плазме смесей метана с аргоном в условиях тлеющего разряда постоянного тока.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Плазма тлеющего разряда постоянного тока возбуждалась в стеклянном цилиндрическом ($r = 1.3$ см, $l = 54$ см) проточном реакторе. В качестве источника CH_4 использовался природный метан. Начальный состав смеси CH_4 -Ar задавался парциальными давлениями компонентов p_i . Мольные доли компонентов исходной смеси определялись как $y = p_i/p$, где p – общее давление газа. Варьируемыми параметрами разряда служили ток ($i = 30$ – 50 мА) и общее давление ($p = 40$ – 200 Па). Расход газа (q) поддерживался постоянным на уровне 0.01 см³/с (при нормальных условиях). Напряженность электрического поля (E) в зоне положительного столба на оси разряда измерялась методом зондов Лангмюра. Температура газа (T) определялась спектральным методом по неразрешенной вращательной структуре полосы N_2 ($\text{C}^3\Pi_u$ - $\text{V}^3\Pi_g$) [9]. При определении приведенной напряженности поля (E/N , где $N = p/k_B T$ – общая концентрация частиц в реакторе) и при моделировании разряда проводилось усреднение температуры и концентраций частиц в предположении о заданных (бесселевских) профилях радиального распределения этих параметров.

Алгоритм моделирования плазмы базировался на совместном решении стационарного кинетического уравнения Больцмана, уравнений химической кинетики нейтральных и заряженных частиц, а также уравнения электропроводности плазмы с учетом условия квазинейтральности. Решение уравнения Больцмана проводилось в двухкомпонентном (только CH_4 и Ar) приближении по нейтральным невозбужденным частицам [10,11]. Допустимость такого подхода обусловлена низкими степенями диссоциации CH_4 в исследованном диапазоне условий [10]. Сечения процессов под действием электронного удара брали из работ [12,13]. Список процессов, оказывающих принципиальное влияние на электрофизические параметры плазмы и концентрации заряженных частиц, представлен в табл. 1. Выходными параметрами модели служили стационарные значения E/N , функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), интегральные характеристики электронного газа (средняя энергия $\bar{\epsilon}$, скорость дрейфа v_e , приведенные коэффициент диффузии $D_e N$ и подвижность $\mu_e N$) (табл. 2), константы скоростей элементарных процессов (k) и средние по объему плазмы концентрации частиц (n). Критерием окончания расчета по параметру E/N служило выполнение баланса суммарных скоростей образо-

вания (R7-R9, R12-R14) и гибели (R6, R17) электронов. Частота гетерогенной гибели электронов $\nu_{dif} = k_{17}$ определялась в приближении эффективного коэффициента диффузии D_e' как $D_e'(2,405/r)^2$, где

$$D_e' = D_e (\mu_i / \mu_e) \frac{1 + 2\beta}{1 + (\mu_i / \mu_e)(1 + 2\beta)}$$

и $\beta = n/n_e$. Эффективная подвижность ионов μ_i определялась по закону Бланка с использованием индивидуальных значений для каждого сорта ионов [10]. Последние оценивались по поляризуемости соответствующих нейтральных частиц [14]. Подвижности одноименных положительных и отрицательных ионов принимались равными.

Таблица 1

Процессы, оказывающие принципиальное влияние на вид ФРЭЭ и концентрации заряженных частиц в плазме смеси CH_4 -Ar

Table. 1. Processes with a principal influence on both EEDF and densities of charged species in CH_4 -Ar plasma

Процесс	ϵ_{th} , эВ k , см ³ /с
R1 $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_4(\text{V}2-4) + e$	0.16, $k=f(E/N)$
R2 $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_4(\text{V}1-3) + e$	0.36, $k=f(E/N)$
R3 $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e$	8.80, $k=f(E/N)$
R4 $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2 + e$	9.40, $k=f(E/N)$
R5 $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H} + e$	12.50, $k=f(E/N)$
R6 $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}^+$	7.70, $k=f(E/N)$
R7 $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_4^+ + 2e$	12.60, $k=f(E/N)$
R8 $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + 2e$	14.30, $k=f(E/N)$
R9 $\text{H} + e \rightarrow \text{H} + 2e$	2.0, $k=f(E/N)$
R10 $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^*(^3\text{P}_{0,2}) + e$	11.6, $k=f(E/N)$
R11 $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^* + e$	11.6–13.6, $k=f(E/N)$
R12 $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	15.78, $k=f(E/N)$
R13 $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{0,2}) + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	4.5, $k=f(E/N)$
R14 $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + e$	10^{-9} см ³ /с
R15 $\text{H} + \text{CH}_4^+, \text{CH}_3^+, \text{Ar}^+ \rightarrow$ нейтральные продукты	10^{-7} см ³ /с
R16 $\text{CH}_4^+, \text{CH}_3^+, \text{Ar}^+ \rightarrow$ стенка	$f(D_+)$
R17 $e \rightarrow$ стенка	$f(D'_e)$

Примечание: ϵ_{th} - пороговая энергия, k - константа скорости
Note: ϵ_{th} - threshold energy, k - rate constant

Таблица 2

Средняя энергия ($\bar{\epsilon}$), скорость дрейфа (v_e) и эффективный коэффициент диффузии (D_e) электронов в плазме смеси CH_4 -Ar при $P = 100$ Па ($N = 1.3 \cdot 10^{16}$ см⁻³), $i = 50$ мА

Table. 2. Mean energy ($\bar{\epsilon}$), drift velocity (v_e) and effective diffusion coefficient (D_e) for electrons in CH_4 -Ar plasma at $P = 100$ Па ($N = 1.3 \cdot 10^{16}$ см⁻³), $i = 50$ мА

y_{Ar} , %	0	50	85	95	100
$\bar{\epsilon}$, эВ	4.38	4.63	5.09	5.31	5.43
v_e , 10^6 см/с	8.87	7.15	5.19	4.08	2.86
D_e , 10^4 см ² /сек	5.58	5.35	5.20	4.27	3.48

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вид зависимостей E/N от давления газа является однотипным при любом фиксированном составе смеси (рис. 1), при этом большая ($> 20\%$) погрешность экспериментального определения E/N в условиях $y_{CH_4} > y_{Ar}$ обусловлена пленкообразованием на зондах. Из рис. 1 видно также, что увеличение доли Ar в смеси CH_4 -Ar при $p, i = \text{const}$ приводит к снижению стационарных значений E/N : $13.8 \cdot 10^{-16} - 5.1 \cdot 10^{-16}$ Всм² для $p = 40$ Па ($N = 6.1 \cdot 10^{15}$ см⁻³) и $10.1 \cdot 10^{-16} - 2.2 \cdot 10^{-16}$ Всм² для $p = 200$ Па ($N = 2.3 \cdot 10^{16}$ см⁻³) при $y_{Ar} = 0-100\%$, $i = 50$ мА. Это связано с одновременным снижением частот диссоциативного прилипания $v_{da} \approx k_6 n_{CH_4}$, где k_6 – константа скорости диссоциативного прилипания (табл. 1) и диффузионной гибели электронов v_{dif} . Найденная в экспериментах и расчетах слабая зависимость E/N от тока разряда характерна для диффузионного ($v_{da} < v_{dif}$) режима плазмы.

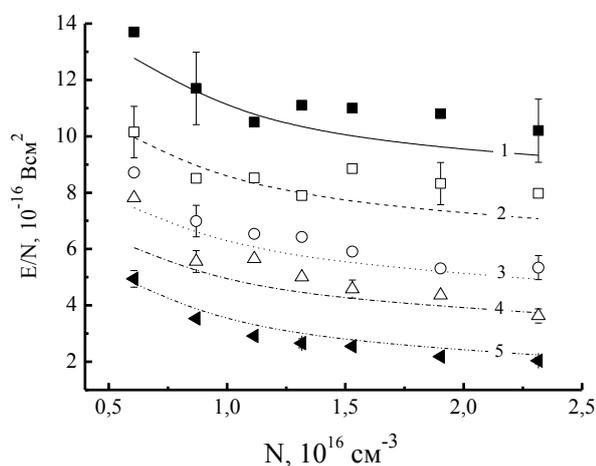


Рис. 1. Приведенная напряженность электрического поля в плазме смесей CH_4 -Ar при $i = 50$ мА: 1 – 100% CH_4 , 2 – 50% CH_4 + 50% Ar, 3 – 15% CH_4 + 85% Ar, 4 – 5% CH_4 + 95% Ar, 5 – 100% Ar. Точки – эксперимент, линии – расчет

Fig. 1. Reduced electric field strength in CH_4 -Ar plasma at $i = 50$ mA: 1 – 100% CH_4 , 2 – 50% CH_4 + 50% Ar, 3 – 15% CH_4 + 85% Ar, 4 – 5% CH_4 + 95% Ar, 5 – 100% Ar. Points – experiment, lines – calculation

Изменение ФРЭЭ (рис. 2а) формально не согласуется с поведением E/N , так как сопровождается увеличением доли «быстрых» электронов и средней энергии электронов (табл. 1). Причиной этого является то, что снижение потерь энергии электронов на колебательное (R1, R2) и электронное (R3) возбуждение молекул CH_4 при увеличении y_{Ar} не компенсируется процессами с участием атомов Ar (R10, R11) из-за высоких пороговых энергий и низких абсолютных величин сечений последних. В результате, как можно видеть из рис. 2б, даже в условиях $y_{Ar} > 85\%$ ФРЭЭ формируется, в основном, процессами взаимодействия электро-

нов с молекулами метана. Расчеты показали также, что в диапазоне $y_{Ar} = 0-100\%$ суммарная доля энергии, расходуемой в R7, R8 и R12, существенно ниже потерь энергии электронами в процессах R1–R5, R10 и R11. Следовательно, ФРЭЭ в первом приближении может считаться независимой от баланса процессов образования и гибели электронов в плазме. Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных значений E/N (рис. 1) позволяет говорить о корректном модельном описании стационарных электрофизических параметров плазмы.

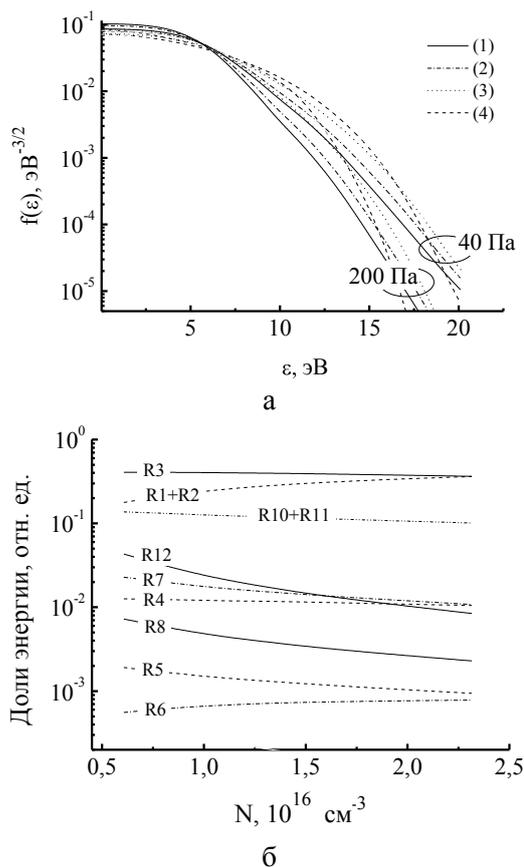


Рис. 2. Энергетическое распределение электронов (а) и доли энергии, теряемые электронами в неупругих процессах (б) при $i = 50$ мА: а) 1 – 100% CH_4 , 2 – 50% CH_4 + 50% Ar, 3 – 15% CH_4 + 85% Ar, 4 – 100% Ar; б) данные для смеси 15% CH_4 + 85% Ar, нумерация кривых в соответствии с табл. 1

Расчеты показали, что при $y_{Ar} \leq 85-90\%$ основным каналом образования электронов и положительных ионов является ионизация молекул CH_4 . Это связано с выполнением условия $k_7/k_{12} > 10$ из-за различий пороговых энергий и сечений соответствующих процессов. При $y_{Ar} > 90\%$ суммарная скорость ионизации формируется при замет-

ном участии R13. Доминирование R13 над R12 в диапазоне $y_{Ar} = 95-100\%$ обеспечивает более резкое снижение E/N . Основными механизмами гибели электронов и положительных ионов в исследованном диапазоне условий является диффузия к стенкам реактора (R16, R17). Эффективный коэффициент диффузии электронов, определяющий величину v_{dif} , снижается как с ростом $p = 40-200$ Па ($N = 6.1 \cdot 10^{15} - 2.3 \cdot 10^{16}$ см⁻³) при любом фиксированном составе смеси (например, $D_e = 7.8 \cdot 10^4 - 4.6 \cdot 10^4$ см²/с для 50% CH₄ + 50% Ar, $i = 50$ mA), так и с ростом y_{Ar} при $p, i = const$ (табл. 1). Первый эффект связан с аналогичными изменениями средней энергии электронов ($\bar{\varepsilon} = 5.1-4.4$ эВ), а второй – со снижением электроотрицательности плазмы, характеризуемой параметром $\beta = n/n_e$, и переходом к чисто амбиполярному режиму диффузии. Таким образом, в обоих случаях снижение v_{dif} обеспечивает увеличение концентрации электронов в плазме (рис. 3). Диапазон изменения n_e при варьировании $y_{Ar} = 0-100\%$ зависит от давления газа (например, в 2.2 раза при $p = 40$ Па и в 3.8 раза при $p = 200$ Па, $i = 50$ mA). Это связано с тем, что в области высоких давлений имеет место максимальный вклад v_{da} в суммарную частоту гибели электронов, а также наблюдается более резкое падение v_{dif} из-за изменения режима диффузии электронов. Увеличение тока разряда в диапазоне $i = 30-70$ mA при $p = const$ и фиксированном составе смеси приводит к росту величины n_e по закону, близкому к прямой пропорциональности (например, $n_e = 5.1 \cdot 10^9 - 1.2 \cdot 10^{10}$ см⁻³ при $p = 40$ Па и $6.2 \cdot 10^9 - 1.5 \cdot 10^{10}$ см⁻³ при $p = 200$ Па для смеси 50% CH₄ + 50% Ar). Это связано с увеличением эффективности образования электронов по реакциям R7, R8 и R12.

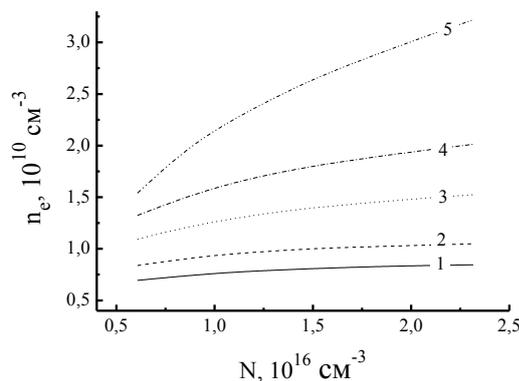


Рис. 3. Концентрация электронов в плазме смесей CH₄-Ar при $i = 50$ mA: 1 – 100% CH₄, 2 – 50% CH₄ + 50% Ar, 3 – 15% CH₄ + 85% Ar, 4 – 5% CH₄ + 95% Ar, 5 – 100% Ar

Fig. 3. Electron density in CH₄-Ar plasma at $i = 50$ mA: 1 – 100% CH₄, 2 – 50% CH₄ + 50% Ar, 3 – 15% CH₄ + 85% Ar, 4 – 5% CH₄ + 95% Ar, 5 – 100% Ar

Из данных табл. 3 можно видеть, что даже при $y_{Ar} = 0$ справедливо соотношение $n/n_e < 1$. Такая ситуация обеспечивается низкими константами скорости и скоростями R6 ($k_6 = 1.4 \cdot 10^{-12} - 7.5 \cdot 10^{-13}$ см³/с в 100% CH₄ при $p = 40-200$ Па, $i = 50$ mA) в силу высокой пороговой энергии и низкого сечения. Разбавление метана аргоном приводит к немонокотному (с максимумом) изменению скорости R6 и, как следствие, величин n и n/n_e (табл. 3). Причиной этого является увеличение эффективности прилипания, в том числе из-за увеличения константы скорости этого процесса (например, $k_6 = 1.2 \cdot 10^{-12} - 2.2 \cdot 10^{-12}$ см³/с при $y_{Ar} = 50-95\%$, $p = 100$ Па, $i = 50$ mA). Отмеченный рост k_6 при увеличении выполнении условия $\varepsilon_{th} > \bar{\varepsilon}$, где ε_{th} – пороговая энергия процесса.

Таблица 3

Суммарные концентрации положительных и отрицательных ионов в плазме смеси CH₄-Ar при $p = 100$ Па ($N = 1.3 \cdot 10^{16}$ см⁻³), $i = 50$ mA

Table. 3. Total densities of positive and negative ions in CH₄-Ar plasma at $p = 100$ Па ($N = 1.3 \cdot 10^{16}$ см⁻³), $i = 50$ mA

$y_{Ar}, \%$	0	50	85	95	100
$n_+, 10^{10}$ см ⁻³	1.27	1.58	2.01	2.12	2.49
$n_-, 10^{10}$ см ⁻³	0.43	0.59	0.64	0.38	0
n/n_e	0.51	0.60	0.46	0.22	0

В условиях $n/n_e < 1$ суммарная концентрация положительных ионов следует изменению n_e (табл. 3). Физически, это обеспечивается снижением коэффициента диффузии D_+ и частоты диффузионной гибели ионов из-за снижения длины свободного пробега (при увеличении давления газа), эффективного размера и массы доминирующего иона (при увеличении y_{Ar}). В последнем случае, рост величины n_+ является более резким, так как дополнительно обеспечивается значительным увеличением частоты ионизирующих столкновений электронов $(k_7 + k_8 + k_{12})n_e$. Спадающая зависимость $D_+ = f(p)$ компенсирует увеличение n_+ , что приводит к снижению плотности потока ионов на стенку реактора с ростом p при любом фиксированном составе смеси (например, $\Gamma_+ = 5.1 \cdot 10^{14} - 3.6 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹ для смеси 50% CH₄ + 50% Ar при $p = 40-200$ Па, $i = 50$ mA). Напротив, разбавление метана аргоном в условиях $p = const$ сопровождается увеличением интенсивности ионной бомбардировки поверхности, ограничивающей зону плазмы ($\Gamma_+ = 4.4 \cdot 10^{14} - 7.3 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹ при $p = 40$ Па и $3.2 \cdot 10^{14} - 5.7 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹ при $p = 200$ Па, $y_{Ar} = 0-100\%$ и $i = 50$ mA).

ЛИТЕРАТУРА

1. Eddy C.R., Leonhardt D., Douglass S.R., Shamamian V.A., Thoms B.D., Buler J.E. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. N 3. P. 780-792.

2. Kim H.K., Lin H., Ra Y. // J. Vac. Sci. Technol. 2004. A. V. 22. N 3. 598-601.
3. Lim W., Voss L., Khanna R., Gila B.P., Norton D.P., Pearton S.J., Ren F. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. P. 1269-1273.
4. Hyun Cho, Vartuli C.B., Donovan S.M., Abernathy C.R., Pearton S.J., Shul R.J., Constantine C. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. N 3. P. 1631-1635.
5. Gottardi G., Laidani N., Bartali R., Micheli V., Anderle M. // Thin Solid Films 2008. V. 516. P. 3910-3918.
6. Ефремов А.М., Юдина А.В., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 15-18; Efremov A.M., Yudina A.V., Svetstov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 15-18 (in Russian).
7. Смирнов А.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 55-57; Smirnov A.A., Efremov A.M., Svetstov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 9. P. 55-57 (in Russian).
8. Efremov A., Min N.-K., Choi B.-G., Baek K.-H., Kwon K.-H. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. P. D777-D782.
9. Titov V.A., Rybkin V.V., Maximov A.I., Choi H.-S. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2005. V. 25. N 5. P. 503-517.
10. Семенова О.А., Ефремов А.М., Баринов С.М., Кучимов А.А., Светцов В. И. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 5. С. 375-382; Semenova O.A., Efremov A.M., Barinov S.M., Kuchimov A.A., Svetstov V.I. // Mikroelektronika. 2013. V. 42. N 5. P. 375-382 (in Russian).
11. Семенова О.А., Ефремов А.М., Баринов С.М., Светцов В. И. // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 2. С. 1-8; Semenova O.A., Efremov A.M., Barinov S.M., Svetstov V.I. // Teplofizika Vysokikh Temperatur. 2014. V. 52. N 2. P. 1-8 (in Russian).
12. Ефремов А.М., Семенова О.А., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 44-47; Efremov A.M., Semenova O.A., Svetstov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 44-47 (in Russian).
13. Куприяновская А.П., Рыбкин В.В., Соколова Ю.А., Тростин А.Н. М.: 58 с. Деп. ВИНТИ. 02.01.1990. N921-B90; Kupriyanovskaya A.P., Rybkin V.V., Sokolova Yu.A., Trostin A.N. M.: 58 p. Dep. VINITI. 02.01.1990. N921-B90 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

УДК 541. 11:536.7

Л.А. Кочергина, В.Г. Баделин*, А.И. Лыткин, О.Н. Крутова, К.В. Дамрина

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ L-ИЗОЛЕЙЦИНА И D,L-НОРЛЕЙЦИНА И ПРОДУКТОВ ИХ ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Ивановский государственный химико-технологический университет,

*Институт химии растворов РАН)

e-mail: kochergina@isuct.ru

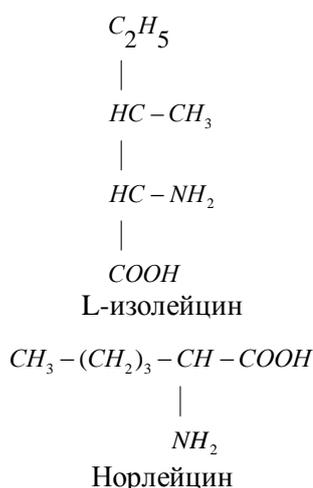
Определены энтальпии растворения кристаллических L-изолейцина и D,L-норлейцина в воде и в водных растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования аминокислот и продуктов их диссоциации в водном растворе.

Ключевые слова: термодинамика, растворы, химия, калориметр, аминокислоты

L-Изолейцин – алифатическая α -аминокислота, входящая в состав всех природных белков, является незаменимой аминокислотой, участвует в энергетическом обмене.

D,L-Норлейцин (α -аминокапроновая ки-

слота, каприн, гликолейцин) – аминокислота, не входящая в состав природных белков. Используется в экспериментальных исследованиях структуры и функции белков, а также для синтеза биологически активных пептидов.



Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования *L*-изолейцина и *D,L*-норлейцина и продуктов их диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения аминокислот в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препараты *L*-изолейцина марки «х.ч.», хроматографически гомогенный фирмы «Reanal» (Венгрия) и *D,L*-норлейцина марки «ч.» фирмы «Реахим». Перед использованием аминокислоты были высушены при 105-110°C до постоянной массы. Бескарбонатный раствор КОН готовили по обычной методике [1] из реактива марки «х.ч.» с использованием свежеперегнанного бидистиллята.

Калориметрические измерения проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени [2]. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятому калориметрическому стандарту – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат КСl очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки «х.ч.» из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 120°C до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных теплот растворения $KCl_{(к)}$ в воде $\Delta_{sol}H(\infty H_2O) = -17.24 \pm 0.2$ кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [3] $\Delta_{sol}H(\infty H_2O) = -17.25 \pm 0.06$ кДж/моль свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки.

Объем калориметрической жидкости составлял 50.02 мл. Навеску аминокислоты взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью $2 \cdot 10^{-4}$ г. Экспериментальные данные по энтальпиям растворения кристаллических аминокислот в воде и в

растворах гидроксида калия представлены в табл. 1 и 2. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU [4].

Таблица 1

Тепловые эффекты растворения *L*-изолейцина в воде при 298,15К (кДж/моль)

Table 1. Heats effects of dissolution of *L*-isoleucine in water at 298.15K (kJ/mol)

Навеска аминокислоты, г	$m \cdot 10^3$, моль NH^{\pm} /1000г H_2O	Разведен. моль H_2O /моль NH^{\pm}	$\Delta_{sol}H (\pm 0.25)^*$	$-\Delta_f H^0 (NH^{\pm}, p-p, nH_2O, 298.15K)$	$-\Delta_f H^0 (NH^{\pm}, p-p, nH_2O, \text{гип.}, \text{не-дисс.}, 298.15K)$
0.0015	0.2282	243236	2.41	635.49	635.47
0.0025	0.3803	145941	2.41	635.49	635.47
0.0026	0.3955	140328	2.45	635.45	635.43
0.0039	0.5933	93552	2.48	635.42	635.40
0.0049	0.7454	74460	2.46	635.44	635.42
0.0051	0.7759	71540	2.54	635.36	635.34
0.0062	0.9432	58847	2.56	635.34	635.32
0.0073	1.111	49980	2.55	635.35	635.33
0.0086	1.308	42424	2.60	635.3	635.28
0.0094	1.430	38814	2.58	635.32	635.30
0.0102	1.551	35770	2.64	635.26	635.24

Примечание: * погрешность в тепловых эффектах растворения аминокислоты в воде

Note: * error for heat effects of amino acids dissolution in water

Таблица 2

Тепловые эффекты растворения *L*-изолейцина в растворе КОН при 298,15К (кДж/моль)

Table 2. Heat effects of dissolution of *L*-isoleucine in solutions of KOH at 298.15K (kJ/mol)

Масса навески, г.	$C_{кон}^0$, моль/л	$-\Delta_{sol}H$, кДж/моль.	α
0.0425	0.01242	8.41±0.25	0.9950
0.0432		8.24±0.25	0.9955
0.0457		8.32±0.25	0.9952
0.0682	0.02163	9.17±0.29	0.9985
0.0645		9.26±0.29	0.9985
0.0689		9.22±0.28	0.9992
0.0815	0.02485	9.39±0.28	0.9975
0.0813		9.40±0.28	0.9988
0.0829		9.44±0.28	0.9985

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения *L*-изолейцина в воде можно представить схемой:



Стандартные энтальпии образования растворов *L*-изолейцина при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^0 (NH^{\pm}, p-p, nH_2O, 298.15K) = \Delta_f H^0 (NH^{\pm}, k, 298.15 K) + \Delta_{sol}H (NH^{\pm}, k, 298.15K) \quad (2)$$

где $\Delta_f H^0 (NH^{\pm}, k, 298.15 K) = -637,9$ кДж/моль –

стандартная энтальпия образования кристаллического *L*-изолейцина [5]; $\Delta_{\text{sol}}H(\text{HL}^{\pm}, \text{к}, 298.15\text{К})$ – теплота растворения кристаллического *L*-изолейцина. Данные по теплотам растворения кристаллической аминокислоты в воде приведены в табл.1. Как видно из данных табл. 1, стандартные энтальпии образования *L*-изолейцина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависят от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартные энтальпии образования цвиттер-иона *L*-изолейцина в гипотетически недиссоциированном состоянии в водном растворе при конечных разведениях находили по уравнению:

$$\Delta_f H^0(\text{HL}^{\pm}, \text{p-p}, \text{nH}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15\text{К}) = \Delta_f H^0(\text{HL}^{\pm}, \text{p-p}, \text{nH}_2\text{O}, 298.15\text{К}) - \alpha(\text{H}_2\text{L}^+) \Delta_{\text{ass}} H^0(\text{HL}^{\pm}) + \alpha(\text{HL}^{\pm}) \Delta_{\text{ass}} H^0(\text{L}^-) \quad (3)$$

где $\alpha(\text{H}_2\text{L}^+)$ и $\alpha(\text{HL}^{\pm})$ – доли частиц H_2L^+ и HL^{\pm} соответственно; $\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{HL}^{\pm})$, $\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{L}^-)$ – тепловые эффекты ступенчатого протонирования частиц HL^{\pm} , L^- соответственно. Значения $\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{HL}^{\pm})$ и $\Delta_{\text{ass}} H^0(\text{L}^-)$ определены ранее в работе [6]. Расчет равновесного состава растворов показал, что суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (3) не превышал 0,2 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

Стандартные энтальпии образования *L*-изолейцина в гипотетически недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (3), на нулевое значение моляльности раствора m .

В результате по МНК найдена величина:

$$\Delta_f H^0(\text{HL}^{\pm}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298.15\text{К}) = -635.5 \pm 2.1 \text{ кДж/моль.}$$

D,L-Норлейцин в воде не растворим, поэтому для определения энтальпий образования депротонированного аниона использовали вторую независимую методику.

Таблица 3

Тепловые эффекты растворения *D,L*- норлейцина в растворе КОН при 298,15К (кДж/моль)

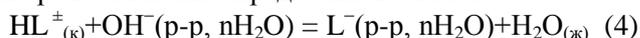
Table 3. Heat effects of dissolution of *D,L* - norleucine in solutions of KOH at 298.15K (kJ/mol)

Масса навески, г.	$C^0_{\text{кон}}$, моль/л	$-\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль.	α
0.0415	0.01248	17.09 ± 0.26	0.9985
0.0418		17.07 ± 0.26	0.9986
0.0417		17.05 ± 0.25	0.9986
0.0675	0.02169	18.39 ± 0.28	0.9987
0.0652		18.45 ± 0.27	0.9987
0.0668		18.31 ± 0.28	0.9986
0.0805	0.02487	18.89 ± 0.29	0.9986
0.0802		19.02 ± 0.28	0.9987
0.0812		18.91 ± 0.28	0.9987

Стандартную энтальпию образования де-

протонированного аниона *L*-изолейцина и *D,L*-норлейцина $\Delta_f H^0(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15\text{К})$ в водном растворе определяли, используя данные по теплотам растворения аминокислот в растворах щелочи (при соотношении эквивалентов не менее чем 1:2) (табл. 2, 3).

Процесс растворения аминокислоты в растворе КОН можно представить схемой:



Расчет показал, что полнота протекания реакции (4) составляла не менее 99,9%.

Поскольку в реакции (4) $\Delta z^2=0$, энтальпию растворения аминокислот при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [7]:

$$\Delta_f H_{(4)} = \Delta_f H^0_{(4)} + iI, \quad (5)$$

где $\Delta_f H_{(4)}$ и $\Delta_f H^0_{(4)}$ – энтальпия процесса (4) при конечном и нулевом значениях ионной силы.

Используя полученные величины $\Delta_f H^0_{(4)}$ и значения $\Delta_f H^0(\text{OH}^-, \text{p-p H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15\text{К})$, $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж.}, 298.15\text{К})$, рекомендованные справочником [8], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона аминокислоты:

для *L*-изолейцина:

$$\Delta_f H^0(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15\text{К}) = \Delta_f H^0(\text{HL}^{\pm}, \text{к}, 298.15\text{К}) + \Delta_f H^0(\text{OH}^-, \text{p-p H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15\text{К}) + \Delta_f H^0_{(1)} - \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж.}, 298.15\text{К}) = -637.9 - 230.04 - 6.34 + 285.83 = -589.2 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}, \quad (6)$$

для *D,L*-норлейцина:

$$\Delta_f H^0(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15\text{К}) = \Delta_f H^0(\text{HL}^{\pm}, \text{к}, 298.15\text{К}) + \Delta_f H^0(\text{OH}^-, \text{p-p H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15\text{К}) + \Delta_f H^0_{(1)} - \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж.}, 298.15\text{К}) = -639.1 - 230.04 - 15.21 + 285.83 = -598.5 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}, \quad (7)$$

где $\Delta_f H^0(\text{HL}^{\pm}, \text{к}, 298.15\text{К}) = -637.9 \text{ кДж/моль}$ – стандартная энтальпия образования кристаллического *L*-изолейцина [5]; $\Delta_f H^0(\text{HL}^{\pm}, \text{к}, 298.15\text{К}) = -639.1 \text{ кДж/моль}$ стандартная энтальпия образования кристаллического *D,L*-норлейцина [9].

Стандартную энтальпию образования частицы HL^{\pm} в состоянии станд. с., гип. недисс рассчитывали также по уравнению:

для *L*-изолейцина:

$$\Delta_f H^0(\text{HL}^{\pm}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип.недисс.}, 298.15\text{К}) = \Delta_f H^0(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15\text{К}) - \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{HL}^{\pm}, 298.15\text{К}) = -589.2 - 46.36 = -635.6 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}, \quad (8)$$

для *D,L*-норлейцина:

$$\Delta_f H^0(\text{HL}^{\pm}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип.недисс.}, 298.15\text{К}) = \Delta_f H^0(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15\text{К}) - \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{HL}^{\pm}, 298.15\text{К}) = -598.5 - 46.36 = -644.9 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}, \quad (9)$$

где $\Delta_{\text{dis}} H^0(\text{HL}^{\pm}, 298.15\text{К})$, $\Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_2\text{L}^+, 298.15\text{К})$ – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации аминокислоты.

Стандартную энтальпию образования час-

тицы H_2L^+ рассчитывали по уравнению:

для *L*-изолейцина:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(H_2L^+, p-p, H_2O, \text{станд. с., гип. недисс., } 298.15K) = \\ = \Delta_f H^0(HL^\pm, p-p, H_2O, \text{станд. с., гип. недисс., } 298.15K) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^0(H_2L^+, 298.15K) = -635.6 - 0.08 = \\ = -635.7 \pm 1.9 \text{ кДж/моль,} \end{aligned} \quad (10)$$

для *D,L*-норлейцина:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(H_2L^+, p-p, H_2O, \text{станд. с., гип. недисс., } 298.15K) = \\ = \Delta_f H^0(HL^\pm, p-p, H_2O, \text{станд. с., гип. недисс., } 298.15K) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^0(H_2L^+, 298.15K) = -644.9 - 0.08 = \\ = -645.0 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (11)$$

Значения стандартных энтальпий образования *L*-изолейцина, *D,L*-норлейцина и продуктов их диссоциации в водном растворе (табл. 4) полученные в этой работе являются ключевыми величинами в термодинамике данных аминокислот, они открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах изомеров лейцина. Приведенные значения термодинамических характеристик существенно пополняют банк термодинамических данных для алифатических аминокислот и пептидов.

Таблица 4

Стандартные энтальпии образования *L*-изолейцина, *D,L*-норлейцина и продуктов их диссоциации в водном растворе

Table 4. Standard enthalpies of formation of *L*-isoleucine, *D,L*-norleucine and products of its dissociation in aqueous solutions (kJ/mol)

Частица	Состояние	$\Delta_f H^0(298.15K)$, кДж/моль <i>L</i> -изолейцин	$\Delta_f H^0(298.15K)$, кДж/моль <i>D,L</i> -норлейцина
HL^\pm	Крист.	-637.9±1.9	-639.1±1.9
	<i>p-p</i> , H_2O , станд. с., гип. недисс.	-635.6±1.9	-644.9±1.9
H_2L^+	<i>p-p</i> , H_2O , станд. с., гип. недисс.	-635.7±1.9	-645.0±1.9
L^-	<i>p-p</i> , H_2O , станд. с.	-589.2±1.9	-598.5±1.9

В зависимости от химической природы боковых радикалов аминокислоты подразделяются на ароматические и алифатические, а также на имеющие в боковом радикале неполярные или полярные функциональные группы. Так как специфические особенности отдельных аминокислотных остатков в белке обуславливаются природой (физико-химическими свойствами) их боковых радикалов, которые находятся в гидратированном состоянии, то важное значение приобретает также изучение термодинамических характеристик гидратации аминокислот [10].

Для получения эмпирических корреляций, связывающих термодинамические характеристики взаимодействия растворенного вещества с растворителем и размером растворяемых молекул, отличающихся по своей физико-химической природе,

необходимо накопить достаточное количество экспериментальных данных по энтальпиям растворения аминокислот [11-13] и пептидов. Это позволило бы проверить аддитивность вкладов межмолекулярных взаимодействий для различных групп молекул.

ЛИТЕРАТУРА

- Коростелев П.П.** Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР. 1962. С. 398; **Korostelev P.P.** Preparation of Solutions for Chemical Analysis. M.: AN SSSR. 1962. P. 398. (in Russian).
- Кочергина Л.А., Крутова О.Н., Емельянов А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 28; **Kochergina L.A., Krutova O.N., Emelianov A.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 28. (in Russian).
- Parker V.B.** Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS. 1965. B. 2. P. 342.
- Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.** Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. 1985. С. 219; **Borodin V.A., Vasil'ev V.P., Kozlovskiy E.V.** Mathematical Problem in Chemical Thermodynamics. Novosibirsk: Nauka. 1985. P. 219 (in Russian).
- Hutchens J.O., Cole A.G. and Stout J.W.** // J. Phys. Chem. 1963. Т. 67. P. 1128.
- Rodante F., Fantauzzi F.** // Thermochim. Acta. 1993. V. 220. P. 67.
- Васильев В.П.** Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа. 1982. С. 313; **Vasil'ev V.P.** Thermodynamic Properties of Electrolyte Solutions. M.: Vysshaya Shkola. 1982. P. 313 (in Russian).
- Термические константы веществ. Справочник. Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ. 1965-1981; Thermal Constants of Substances: Handbook. Ed. by V.P. Glushko. M.: VINITI. 1965-1981 (in Russian).
- Wu D., Zhu Y., Gao Z. and Qu S.** Determination of combustion heat of some amino acids. Wuhan Daxue Xuebao Ziran Kexueban. 1993. P. 78.
- Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Тарасова Г.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 764; **Badelin V.G., Tyunina E.Yu., Tarasova G.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 764. (in Russian).
- Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Крутова О.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 95; **Kochergina L.A., Emelianov A.V., Krutova O.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 95. (in Russian).
- Волков А.В., Платонычева О.В., Крутова О.Н., Градусов В.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 7; **Volkov A.V., Platonycheva O.V., Krutova O.N., Gradusov V.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 4. P. 7-10 (in Russian).
- Кочергина Л.А., Баделин В.Г., Крутова О.Н.** // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 7. С. 1251; **Kochergina L.A., Badelin V.G., Krutova O.N.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 2011. V. 85. N 7. P. 1251-1254 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра аналитической химии

И.Н. Самсонова, Е.И. Фролов, И.К. Гаркушин

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Na,K||Br,VO₃(Самарский государственный технический университет)
e-mail: inna7774@yandex.ru

Методом дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе Na,K/Br,VO₃. Определены составы и температуры плавления тройной перитектической точки и двух тройных эвтектических точек: NaBr-NaVO₃-KVO₃ (температура плавления перитектического состава $t=460^{\circ}\text{C}$, состав перитектики: 15% экв. NaBr; 42,5% экв. NaVO₃; 42,5% экв. KVO₃); температура плавления эвтектического состава $t=440^{\circ}\text{C}$, состав эвтектики: 13% экв. NaBr; 14,5% экв. NaVO₃; 72,5% экв. KVO₃); NaBr-KBr-KVO₃ (температура плавления эвтектического состава $t=420^{\circ}\text{C}$, состав эвтектики: 13,33% экв. NaBr; 6,67% экв. KBr; 80% экв. KVO₃). Описаны нон- и моновариантные равновесия.

Ключевые слова: фазовые равновесия, Т-х-диаграмма, дифференциальный термический анализ (ДТА), эвтектика, перитектика

Одним из перспективных направлений исследования систем с участием галогенидов и ванадатов щелочных металлов является разработка расплавляемых электролитов химических источников тока и топливных элементов. В настоящее время это актуально в связи с поиском альтернативных источников энергии. Одним из таких источников являются различные по составу солевые композиции. Поиск оптимальных солевых композиций не возможен без изучения фазовых диаграмм, на которых отражается зависимость между составом и температурой плавления смеси.

В данной работе в качестве объекта исследования была выбрана трехкомпонентная взаимная система Na,K||Br,VO₃, квадрат составов которой приведен на рис. 1.

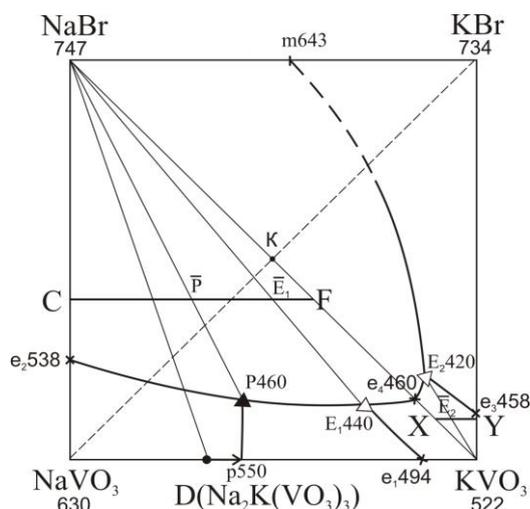


Рис. 1. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы Na,K||Br,VO₃

Fig. 1. Square of compositions of Na,K||Br,VO₃ ternary mutual system

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Трехкомпонентная взаимная система Na,K||Br,VO₃ включает соли NaBr, KBr, KVO₃, NaVO₃, температуры плавления которых взяты из [1,2] и четыре двухкомпонентные системы: NaBr-KBr [3], KVO₃-NaVO₃ [4], KBr-KVO₃ [5] и NaBr-NaVO₃ [6]. Разбиение трехкомпонентной системы Na,K||Br,VO₃ и изучение стабильной диагонали NaBr-KVO₃ подробно описано авторами данной статьи в работе [7].

Для экспериментального изучения трехкомпонентной взаимной системы Na,K||Br,VO₃ был применен метод дифференциального термического анализа (ДТА). ДТА проводился на установке в стандартном исполнении [8]. Для регистрации кривых ДТА использовали электронный автоматический потенциометр КСП-4. Датчиком температуры служили Pt-Pt/Rh (10 % Rh) термопары (градуировка ПП-1), изготовленные из термоэлектродной проволоки ГОСТ 10821-64. Для усиления термо-э.д.с. дифференциальной термопары использовали фотоусилитель Ф-116/1. Чувствительность усиленного дифференциального сигнала регулировали с помощью делителя напряжений на базе магазина сопротивлений МСР-63, смещение положения дифференциальной кривой осуществляли источником регулируемого напряжения ИРН-64. Исходные предварительно обезвоженные реактивы были квалификации «ч.д.а.». Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Все составы выражены в экв. %, температуры в °С. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный Al₂O₃. Масса навесок 0,3 г. Точность измерения температур со-

ставляла $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$, при точности взвешивания составов ± 0.0001 г на аналитических весах VIBRA HT.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для нахождения точек невариантных равновесий в стабильном треугольнике NaBr-KVO₃-NaVO₃ трехкомпонентной взаимной системы Na,K//Br,VO₃ в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [9] выбран политермический разрез С [NaBr – 40 %; NaVO₃ – 60 %] F [NaBr – 40 %; KVO₃ – 60 %].

Экспериментальное исследование разреза CF позволило определить:

1. Постоянное соотношение компонентов NaVO₃ и KVO₃ в перитектике P, ее температуру плавления и направление на тройную перитектику \bar{P} (рис. 2).

2. Постоянное соотношение компонентов NaVO₃ и KVO₃ в эвтектике E₁, ее температуру плавления и направление на тройную эвтектику \bar{E}_1 (рис. 2).

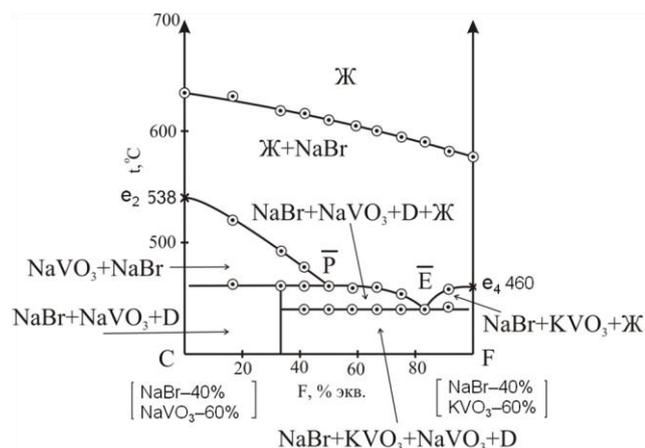


Рис. 2. Т-х-диаграмма политермического разреза С-F системы Na,K//Br,VO₃

Fig. 2. T-x-diagram of polythermal cut of C-F of system of Na,K//Br,VO₃

Изучением разреза, выходящего из вершины NaBr и проходящего через проекцию \bar{P} на разрез CF, определено содержание компонентов 15% экв. NaBr; 42,5% экв. NaVO₃; 42,5% экв. KVO₃ в тройной перитектике с температурой плавления 460°C (рис. 3).

Изучением разреза, выходящего из вершины NaBr и проходящего через проекцию \bar{E}_1 на разрез CF, определено содержание компонентов 13% экв. NaBr; 14,5% экв. NaVO₃; 72,5% экв. KVO₃ в тройной эвтектике с температурой плавления 440°C (рис. 4).

Для нахождения точек невариантных равновесий в стабильном треугольнике NaBr-KBr-KVO₃ трехкомпонентной взаимной системы

Na,K//Br,VO₃ в соответствии с правилами ПТГМ выбран политермический разрез X [NaBr – 10 %; KVO₃ – 90 %] Y [KBr – 10 %; KVO₃ – 90 %].

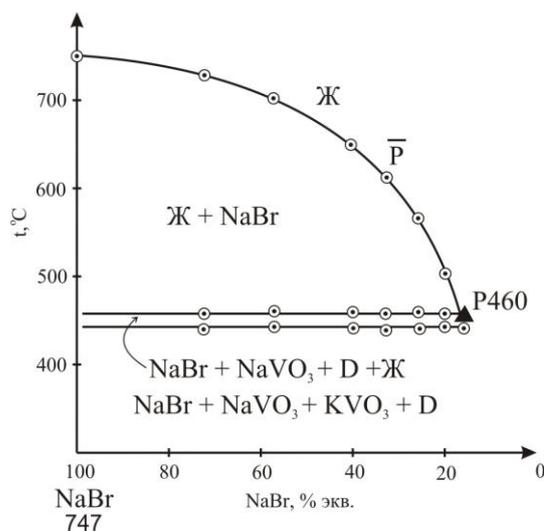


Рис. 3. Т-х-диаграмма разреза NaBr – \bar{P} – P системы Na,K//Br,VO₃

Fig. 3. T-x-diagram of NaBr – \bar{P} – P cut of Na,K//Br,VO₃ system

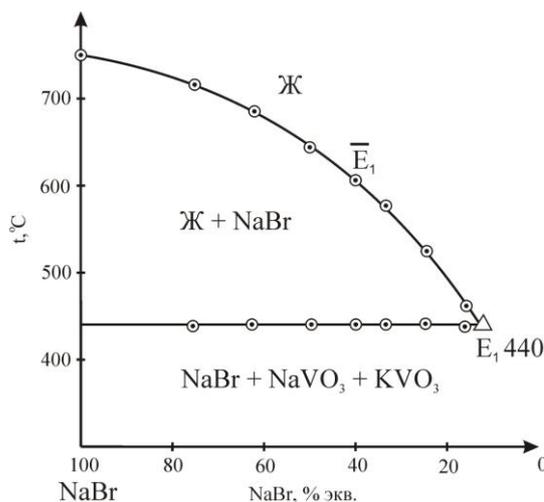


Рис. 4. Т-х-диаграмма разреза NaBr – \bar{E}_1 – E системы Na,K//Br,VO₃

Fig. 4. T-x-diagram of NaBr – \bar{E}_1 – E cut of Na,K//Br,VO₃ system

Экспериментальное исследование разреза XY позволило определить постоянное соотношение компонентов NaBr и KBr в эвтектике E₂, ее температуру плавления и направления на тройную эвтектику \bar{E}_2 (рис. 5).

Изучением разреза, выходящего из вершины KVO₃ и проходящего через проекцию \bar{E}_2 на разрез XY, определено содержание компонентов 13,33% экв. NaBr; 6,67% экв. KBr; 80% экв. KVO₃ в тройной эвтектике с температурой плавления 420°C (рис. 6).

Фазовые реакции элементов ликвидуса системы
 $\text{Na, K} // \text{Br, VO}_3$
 Table. Phase reactions of elements of liquidus of
 $\text{Na, K} // \text{Br, VO}_3$ system

Элемент диаграммы	Равновесное состояние	Фазовая реакция
Перитектика Р	неинвариантное	$\text{Ж}_P + \text{NaVO}_3 \rightleftharpoons \text{D} + \text{NaBr}$
Эвтектика E_1	неинвариантное	$\text{Ж}_{E_1} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{D} + \text{KVO}_3$
Эвтектика E_2	неинвариантное	$\text{Ж}_{E_2} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{KBr} + \text{KVO}_3$
Линия e_2P	моновариантное	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{NaVO}_3$
Линия PE_1	моновариантное	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{D} + \text{NaBr}$
Линия $E_1e_4E_2$	моновариантное	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{KVO}_3$
Линия E_2e_3	моновариантное	$\text{Ж}_{E_2} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{KVO}_3$
Линия e_1E_1	моновариантное	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{D} + \text{KVO}_3$
Линия pP	моновариантное	$\text{Ж}_P + \text{NaVO}_3 \rightleftharpoons \text{D}$

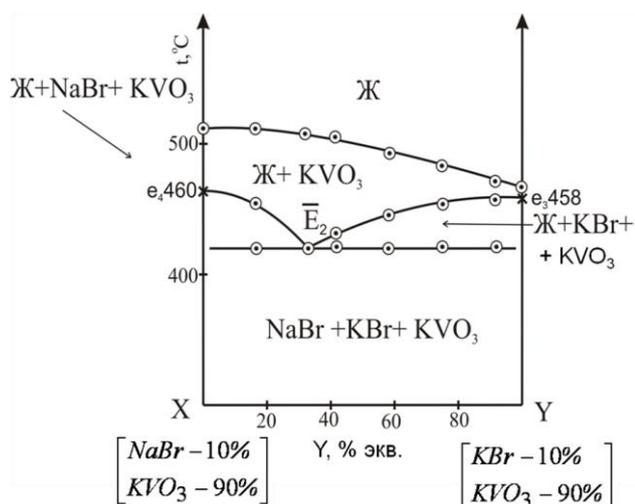


Рис. 6. Т-х-диаграмма политермического разреза X-Y системы $\text{Na, K} // \text{Br, VO}_3$

Fig. 6. T-x-diagram of polythermal cut of X-Y of system of $\text{Na, K} // \text{Br, VO}_3$

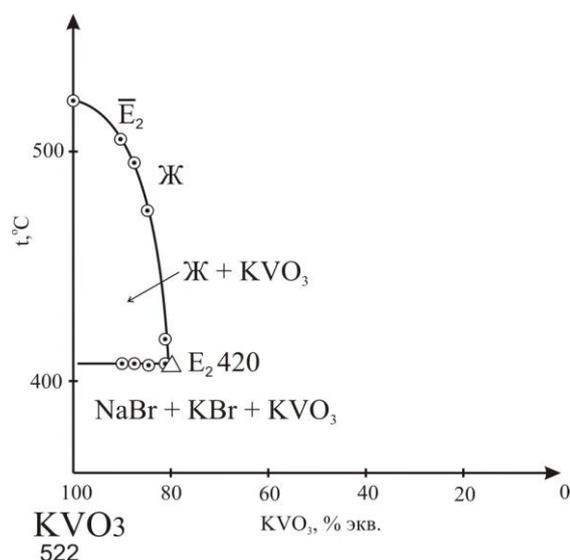


Рис. 7. Т-х-диаграмма разреза $\text{KVO}_3 - \bar{E}_2 - E_2$ системы $\text{Na, K} // \text{Br, VO}_3$

Fig. 7. T-x-diagram of $\text{KVO}_3 - \bar{E}_2 - E_2$ cut of $\text{Na, K} // \text{Br, VO}_3$ system

Фазовый комплекс трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na, K} // \text{Br, VO}_3$ представлен следующими полями кристаллизации: бромидом и метаванадатом натрия, инконгруэнтным соединением D ($\text{Na}_2\text{K}(\text{VO}_3)_3$), метаванадатом калия и твердыми растворами на основе натрия и калия, распад которых происходит в стабильном треугольнике NaBr-KBr-KVO_3 .

ВЫВОДЫ

В работе экспериментально изучен фазовый комплекс трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na, K} // \text{Br, VO}_3$. Для элементов ликвидуса системы $\text{Na, K} // \text{Br, VO}_3$ выявлены фазовые реакции (таблица). Описаны не- и моновариантные равновесия.

Определены температура плавления и состав тройной перитектической точки и температура плавления двух тройных эвтектических составов трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na, K} // \text{Br, VO}_3$.

Полученные составы можно рекомендовать в качестве рабочих тел фазопереходных тепловых аккумуляторов.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» Самарского государственного технического университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термические константы веществ. Справочник. Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНТИ. Вып. X. Ч. 2. 1981. 300 с.; Thermal constants of substances. Handbook. Ed. Glushko V.P. M.: VINITI. 1981. Issue X. Part 2. 300 p. (in Russian).
2. Термические константы веществ. Справочник. Под ред. Глушко В. П. // М.: ВИНТИ, Вып. X. Ч. 1. 1981. 441 с.; Thermal constants of substances. Handbook. Ed. Glushko V.P. M.: VINITI. 1981. Issue X. Part 1. 441 p. (in Russian).
3. Данилушкина Е.Г., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К., Дворянова Е.М. // Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48. С. 1898-1901; Danilushkin E.G., Kondratyuk I.M., Garkushin I.K., Dvoryanova E.M. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2003. V. 48. P. 1898-1901 (in Russian).
4. Фотиев А.А., Глазырин М.П., Волков В.Л., Головкин Б.Г. Макаров В.А. // Труды института химии УФАН СССР. 1970. Вып. 22. 124 с.; Fotiev A.A., Glazyrin M.P., Volkov V.L., Golovkin B.G., Makarov V.A. // Trudy Instituta Khimii UFAN SSSR. 1970. N 22. 124 p. (in Russian).
5. Шашков М.О., Гаркушин И.К. Сб. тр. X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. Самара. 2013. 332 с.; Shashkov M.O., Garkushin I.K. Proceedings of X Int. Kurnakov meeting on physical-chemical analysis. Samara. 2013. 332 p. (in Russian).
6. Самсонова И.Н., Фролов Е.И., Гаркушин И.К. // Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59. № 8. С. 1084; Samsonova I.N., Frolov E.I., Garkushin I.K. // Zhurn. Neorg. Khimii. V. 59. N 8. P. 1084. (in Russian).

7. Самсонова И.Н., Фролов Е.И., Гаркушин И.К. Сб. тр. XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России. С-Пб. 2013. С. 189-191; Samsonova I.N., Frolov E.I., Garkushin I.K. Proceedings of XIV Int. Conference on thermal analysis and calorimetry in Russia. SpB.: 2013. С. 189-191 (in Russian).
8. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара: ПО «СамВен». 1996. 270 с.;
9. Трунин А.С., Космынин А.С. // 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77. № 1372—77.
- Trunin A.S., Kosmynin A.S. // 1977. 68 p. Dep. VINITI 12.04.77. N 1372-77 (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 541.123

А.Н. Евдокимов, А.В. Курзин

КОРРЕЛЯЦИЯ ДАННЫХ О ПАРОЖИДКОСТНОМ РАВНОВЕСИИ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ АММОНИЯ, С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ МОДЕЛИ UNIQUAC

(Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров)
e-mail: eanchem@mail.ru

Расширенная электролитная модель UNIQUAC эффективно использована для описания парожидкостного равновесия в системах аммониевая соль – спирт – вода. Среднее абсолютное отклонение расчетных данных от экспериментальных значений по мольному содержанию спирта в паровой фазе составило 0,004–0,006.

Ключевые слова: равновесие жидкость–пар, водно–спиртовые системы, соли аммония, расширенная электролитная модель UNIQUAC

Системы, состоящие из воды, органического растворителя и соли, являются объектом исследований из-за их широкого применения в производственных процессах и распространенности в природных системах. Фазовые равновесия в электролитных системах играют особую роль в различных областях, таких как экстракционная дистилляция соледержащих жидкостей, экстракционная кристаллизация, жидкостная экстракция солевых систем и солевая ректификация. Эти процессы используются при выделении и очистке тяжелых и трансурановых металлов в горнорудной промышленности, при очистке и разделении веществ, в том числе сточных вод и газовых выбросов, при производстве минеральных удобрений и т. п. Следовательно, модели, достоверно описывающие фазовые равновесия в таких процессах, необходимы для анализа и оптимизации существующих, и создания новых процессов и оборудования в химической промышленности. В то же время интерес к фазовым равновесиям в электролитсодержащих системах, помимо практических целей, диктуется также фундаментальными задачами развития знаний о термодинамическом поведении растворов электролитов. В огромном многообразии литературных

данных о фазовых равновесиях в электролитсодержащих растворах имеются немногочисленные сведения о парожидкостном равновесии в водно-спиртовых системах, содержащих неорганические аммониевые соли [1-7].

Для расчета фазовых равновесий в системах, состоящих из смешанного растворителя и электролитов, предложено несколько моделей, основанных на концепциях локального состава или группового вклада [8]: NRTL [9], различные версии модели UNIQUAC [10-12], UNIFAC [13], LIQUAC [14], LIFAC [15] и другие [8,16]. При этом для моделирования систем аммониевая соль – спирт – вода наиболее часто используется электролитная модель NRTL [9].

В настоящей работе более точная расширенная электролитная модель UNIQUAC [10,11] была использована для корреляции экспериментальных данных о парожидкостном равновесии в тройных системах, содержащих аммониевые соли (табл.1). Эта модель основывается на сочетании классической модели UNIQUAC [17] в сочетании с теориями Дебая – Хюккеля и Мак Милана – Майера [18]. При этом предполагается полная диссоциация электролита в водно-органическом растворителе.

Параметры расширенной электролитной модели UNIQUAC
Table 1. Parameters of extended electrolyte UNIQUAC model

a_{ij}^* , К								
	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	EtOH	MeOH	1-PrOH
NH ₄ ⁺	0,0	212,3	345,1	146,7	-278,4	694,3	875,8	112,3
Cl ⁻	501,5	0,0	0,0	0,0	-524,7	915,9	792,9	1572,5
Br ⁻	389,0	0,0	0,0	0,0	-168,0	819,5	-108,8	-
SO ₄ ²⁻	98,7	0,0	0,0	0,0	-487,1	702,3	814,6	-
H ₂ O	173,0	-190,6	9,4	310,4	0,0	162,4	256,6	130,0
EtOH	44,6	374,6	442,6	-240,3	-14,5	0,0	-	-
MeOH	620,3	-426,7	-326,0	462,7	-164,8	-	0,0	-
1-PrOH	350,1	213,2	-	-	106,2	126,7	-	0,0
r_i и q_i								
r_i	0,476	0,9861	1,2331	2,3138	0,92	2,1055	1,4311	2,7799
q_i	0,610	0,9917	1,1510	1,360	1,40	1,9720	1,4322	2,5120
$\delta_{ij,m}$								
NH ₄ ⁺ Cl ⁻					1145,6	657,1	984,3	821,0
NH ₄ ⁺ Br ⁻					2561,1	586,8	6874,0	-
NH ₄ ⁺ SO ₄ ²⁻					475,3	755,6	1350,6	-

Примечание: «-» - параметр не оценивался

Note: «-» - parameter was not estimated

Модельные параметры взаимодействия между ионом i и растворителем m (a_{im}^* и a_{mi}^*) рассматриваются как концентрационно-зависимые и рассчитываются по уравнениям:

$$a_{im}^* = a_{im}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j, \quad (1)$$

$$a_{mi}^* = a_{mi}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j, \quad (2)$$

где a_{im}^* и a_{mi}^* – относительные энергетические параметры модели; $\delta_{ij,m}$ – энергетический параметр, учитывающий взаимодействие ионных компонентов с растворителем; θ_i – поверхностная доля иона i .

Экспериментальные данные о парожидкостном равновесии [1-7] и все геометрические (r_i и q_i) энергетические параметры (a_{ij}^* , $\delta_{ij,m}$) электролитной модели UNIQUAC для некоторых водно-спиртовых систем [2,3,10,11], содержащих соли аммония, взяты из литературы.

Средние абсолютные отклонения расчетных и экспериментальных значений мольных долей спиртов в паровой фазе при использовании расширенной электролитной модели UNIQUAC составили 0,004-0,006 (табл. 2). Согласно литературным данным, аналогичные абсолютные отклонения для электролитной модели NRTL составили 0,010-0,015. Таким образом, расширенная электролитная модель UNIQUAC может быть использована с высокой точностью для корреляции и предсказания фазовых равновесий в водно-спиртовых электролитных системах, содержащих аммониевые соли.

Таблица 2

Расчет парожидкостного равновесия в системах аммониевая соль–спирт–вода с помощью расширенной электролитной модели UNIQUAC
Table 2. Calculation of vapour-liquid equilibrium on extended UNIQUAC model in the ammonium salt-alcohol-water systems

Система	Количество эксп. значений	Среднее абсолютное отклонение расчетных данных от экспериментальных значений по мольному содержанию спирта в паровой фазе, $ \Delta y $ ^a
этанол-вода- -NH ₄ Cl	20	0,005
метанол-вода- -NH ₄ Cl	12	0,006
1-пропанол- -вода-NH ₄ Cl	12	0,005
метанол-вода- -NH ₄ Br	40	0,004
этанол-вода- -NH ₄ Br	25	0,005
этанол-вода- -(NH ₄) ₂ SO ₄	12	0,004
метанол-вода- -(NH ₄) ₂ SO ₄	12	0,005

Примечание: ^a $|\Delta y| = \frac{1}{n} \sum_1^n |y_{i,1}(\text{эксп.}) - y_{i,1}(\text{расч.})|$, где

n – количество экспериментальных точек

Note: ^a $|\Delta P| = \frac{1}{n} \sum_1^n |P_{i,1}(\text{exptl}) - P_{i,1}(\text{calcd})|$, n – the number of experimental data points

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ципарис И.Н.** Равновесие жидкость–пар. Тройные системы с одним нелетучим компонентом. Справочник. Л.: Химия. 1973. 256 с.;
Tsyparis I.N. Liquid–vapour equilibrium. Ternary systems with one non-volatile component. Handbook. L.: Khimiya. 1973. 256 p. (in Russian).
2. **Fu J.** // J. Chem. Eng. Data. 1998. V. 43. N 3. P. 403–408.
3. **Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Pavlova O.S.** // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. N 6. P. 2097–2100.
4. **Ohe S.** Vapor–liquid equilibrium data. Salt effect. Amsterdam: Elsevier. 1991. 360 p.
5. **Thomsen K., Piuta M.C., Rasmussen P.** // Chem. Eng. Sci. 2004. V. 59. N 17. P. 3631–3647.
6. **Gmehling J., Onken U.** Vapor–liquid equilibrium data collection. Dechema chemistry data series. Frankfurt: Dechema. 1977.
7. **Piuta M.C., Thomsen K., Rasmussen P.** // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. N 14. P. 2673–2686.
8. **Смирнова Н.А.** Молекулярные теории растворов. Л.: Химия. 1987. 336 с.;
Smirnova N.A. Molecular theories of solutions. L.: Khimiya. 1987. 336 p. (in Russian).
9. **Mock B., Evans L.B., Chen C.-C.** // AIChE J. 1986. V. 32. N 10. P. 1655–1664.
10. **Sander B., Fredenslund A., Rasmussen P.** // Chem. Eng. Sci. 1986. V. 41. N 5. P. 1171–1183.
11. **Macedo E.A., Skovrog P., Rasmussen P.** // Chem. Eng. Sci. 1990. V. 45. N 4. P. 875–882.
12. **Nicolaisen H., Rasmussen P., Sorensen J.M.** // Chem. Eng. Sci. 1993. V. 48. N 18. P. 3149–3158.
13. **Kikic I., Fermeglia M., Rasmussen P.** // Chem. Eng. Sci. 1991. V. 46. N 11. P. 2775–2780.
14. **Li J., Polka H.-M., Gmehling J.** // Fluid Phase Equilib. 1994. V. 94. N 1. P. 89–114.
15. **Kiepe J., Noll O., Gmehling J.** // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. N 7. P. 2361–2373.
16. **Голубев В.А., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Ходов И.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 32–35;
Golubev V.A., Nikiforov M.Yu., Alper G.A., Khodov I.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 2. P. 32–35 (in Russian).
17. **Abrams D.S., Prausnitz J.M.** // AIChE J. 1975. V. 21. N 1. P. 116–128.
18. **Cardoso M.J.E.DeM., O’Connell J.P.** // Fluid Phase Equilib. 1987. V. 33. N 3. P. 315–326.

Кафедра физической и коллоидной химии

УДК 541.49

М.А. Феофанова, Е.В. Журавлев, Н.В. Баранова, С.С. Рясенский, Г.И. Мантров

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГЕПАРИНА С АНТИБИОТИКАМИ ПЕНИЦИЛЛИНОВОГО РЯДА

(Тверской государственный университет)
e-mail: m000371@tversu.ru

Представлены результаты исследования равновесий в системах: гепарин-ампициллин, гепарин-бензилпенициллин. Показано существование в системах протонированных комплексов различного состава.

Ключевые слова: гепарин, антикоагулянт, антибиотик, ампициллин, бензилпенициллин

На сегодняшний день гепарин, как антикоагулянт прямого действия, используют не только в комплексной терапии, связанной с сердечно-сосудистыми заболеваниями [1-3], но и при лечении различных воспалительных процессов, требующих, в том числе, применения антибиотиков [4-8]. При таком совместном использовании возможно изменение активности (ослабления или усиления действия) как отдельно взятого компонента, так и системы в целом.

Целью исследования является изучение кислотно-основных равновесий в системах с уча-

стием гепарина и антибиотиков β -лактамного класса: ампициллина и бензилпенициллина.

В работе использовался высокомолекулярный гепарин, трижды сульфатированное мономерное звено которого образовано связанными в α -(1 \rightarrow 4) положение остатками L-уроновой кислоты (Ido A) и D-гликозамин (D-GlcN)-4-L-IdoA2S- α -4-D-GlcNS,6S- α -1) [9].

Молекулы ампициллина и бензилпенициллина содержат четырехчленный бета-лактамный цикл, вследствие чего эти соединения относят к классу бета-лактамных антибиотиков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводили с использованием в качестве источника гепарина раствора его тетранатриевой соли (Na_4Hep), упакованной во флаконы по 5 мл с концентрацией 5000 ЕД в одном мл (1 ЕД соответствует 0.0077 мг гепарина), производитель – «Московский эндокринный завод», а так же натриевой соли ампициллина (NaAmp) квалификации «ч.д.а.», производство ОАО «Биохимик» и натриевой соли бензилпенициллина (NaBzp) квалификации «ч.д.а.», производство ОАО «Бiosинтез». Раствор соляной кислоты готовили из фиксаля и стандартизировали по тетраборнокислому натрию.

При исследовании систем гепарин-ампициллин и гепарин-бензилпенициллин, аликвоты растворов исходных компонентов помещали в мерную колбу на 100 мл, добавляли рассчитанное количество 1.50 М раствора хлорида натрия для поддержания постоянной ионной силы и довели водой до метки. Содержимое колбы термостатировали 30 минут в ультратермостате UTU-2/77 при 37°C. Заданная температура поддерживалась с точностью до 0.1°C.

Измерения pH при pH-потенциометрическом титровании проводили с помощью цифрового иономера марки «Аквилон» с точностью измерения величин pH 0.01, а также комбинированного электрода марки Аквилон ЭСЛК-01.7. Калибровку иономера в режиме измерения величин pH проводили по стандартным буферным растворам со значениями pH, равными 1.65 и 9.18, произведя поправку на температуру 37°C. Содержимое колбы переносили в термостатированную ячейку и титровали из микробюретки стандартным раствором соляной кислоты.

Исследованию систем $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{NaAmp} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ и $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{NaBzp} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ предшествовало изучение химических равновесий во всех составляющих подсистемах: $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$, $\text{NaAmp} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$, $\text{NaBzp} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ потенциометрическим методом анализа.

Исследованы равновесия в подсистемах: $\text{NaAmp} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBzp} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. Все расчеты моделей равновесий производились по разработанным алгоритмам, реализованным в универсальной компьютерной программе New DALSFEEK (KCM Soft, 2000 г.) [9]. После обработки кривых титрования растворов, были построены диаграммы (рис. 1) распределения протонированных форм ампициллина, бензилпенициллина и гепарина и определены константы протонирования для гепарина, ампициллина и бензилпенициллина, которые хорошо согласуются с литературными данными (табл. 1).

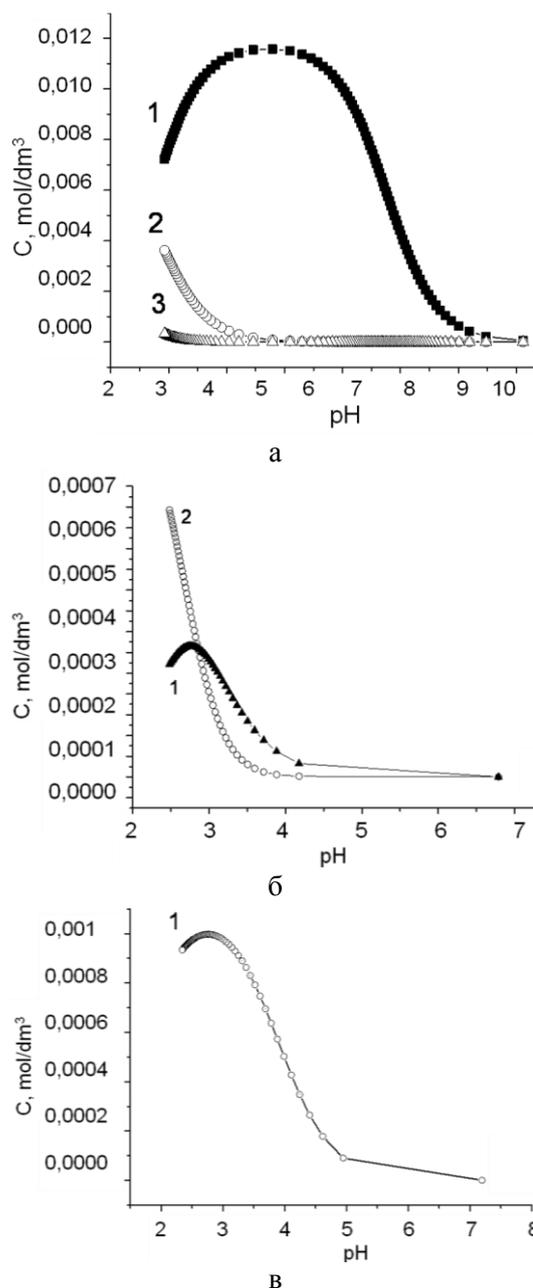


Рис. 1. Концентрационные диаграммы распределения комплексных форм в системах: а – $\text{NaAmp} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (1 – HAmp , 2 – H_2Amp^+ , 3 – $\text{H}_3\text{Amp}^{2+}$), б – $\text{NaBzp} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (1 – HBzp , 2 – H_2Bzp^+), в – $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (1 – HHeP^{3-}) в зависимости от pH в присутствии 0.15 М NaCl и температуре 37°C
Fig. 1. Concentration diagrams of complex forms distribution in systems: а - $\text{NaAmp} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, б - $\text{NaBzp} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, в - $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ depending on the pH in the presence of 0.15 M NaCl and a temperature of 37°C

Взаимодействие гепарина с ампициллином исследовано по данным pH-метрического титрования растворов $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{NaAmp} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ в интервале $2.3 \leq \text{pH} \leq 8.0$ при соотношении компонентов 1:1.

Распределение молекулярных форм в растворе $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{NaAmp} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ представлено концентрационной диаграммой на рис. 2.

Таблица 1

Логарифмы констант протонирования ампициллина, бензилпенициллина, гепарина

Table 1. Values of decimal logarithms of protonation constants of ampicillin, penicillin and heparin

Форма	Lgβ эксперимент	Lgβ литература
HAmp	6.71 ± 0.02	6.86 [10]
H ₂ Amp ⁺	9.38 ± 0.04	9.25 [10]
H ₃ Amp ²⁺	11.22 ± 0.36	-
HBzp	2.64 ± 0.026	2.56 [11]
H ₂ Bzp ⁺	5.49 ± 0.17	-
HHep ³⁻	3.87 ± 0.15	4.70 [12]

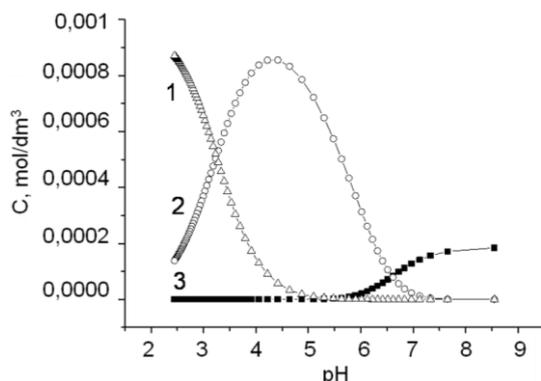


Рис. 2. Концентрационная диаграмма распределения комплексных форм в системе NaAmp - Na₄Hep в зависимости от рН в присутствии 0.15 М NaCl и температуре 37°C: 1 – HepAmp⁵⁻, 2 – H₂HepAmp³⁻, 3 – H₃HepAmp²⁻

Fig. 2. The concentration diagram of complex forms distribution in the system NaAmp - Na₄Hep depending on the pH in the presence of 0.15 M NaCl and a temperature of 37°C: 1 – HepAmp⁵⁻, 2 – H₂HepAmp³⁻, 3 – H₃HepAmp²⁻

В системе обнаружены протонированные комплексы состава H₂HepAmp³⁻, H₃HepAmp²⁻ и средний комплекс состава HepAmp⁵⁻, определены логарифмы констант образования комплексов (табл. 2). Как следует из диаграммы распределения, в широком интервале рН доминирует комплексная форма состава H₂HepAmp³⁻.

В системе гепарин-бензилпенициллин обнаружена одна значимая форма состава HHepBzp⁴⁻, значение константы ее образования представлено в табл. 2. Как следует из результатов эксперимента, данный протонированный комплекс существует в кислой области рН.

Кафедра неорганической и аналитической химии

Таблица 2

Логарифмы констант образования комплексов

Table 2. Logarithms of formation constants of complexes

Форма	lgβ
H ₂ HepAmp ³⁻	15.48 ± 0.18
H ₃ HepAmp ²⁻	18.73 ± 0.24
HepAmp ⁵⁻	2.29 ± 0.92
HHepBzp ⁴⁻	6.71 ± 0.40

ВЫВОДЫ

Впервые в широком интервале рН исследованы равновесия в системах: гепарин-ампициллин, гепарин-бензилпенициллин. Во всех системах обнаружены протонированные комплексы различного состава, определены логарифмы констант образования комплексов и области их существования в интервале рН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панченко В.М., Сорokolетов С.М., Пасторова В.Е. Патология гемокоагуляции. М.: Химия. 1994. С. 114-115; Panchenko V.M., Sorokaletov S.M., Pastorova V.E. Pathology of the blood coagulation. M.: Khimiya. 1994. P. 114-115 (in Russian).
2. <http://cyberleninka.ru/article/n/primeneniye-antikoagulyantov-pri-ostrom-koronarnom-sindrome>.
3. Сапожников М.Ю. // Казанск. мед. журнал. 2012. Т. 93. № 1. С. 23-25; Sapozhnikov M.Yu. // Kazan meditsinskiy Zhurn. 2012. V. 93. N 1. P. 23-25 (in Russian).
4. Diane R. Romac, Timothy E. Albertson // Clinics in Chest Medicine. 1999. V. 20. N 5. P. 385-399.
5. Matthew E. Falagasa, Konstantinos Z. Vardakasa, Stavros Athanasioud // Europ. J. Pharm. 2007. V. 557. N 2-3. P. 93-98.
6. Vercaigne L.M., Sitar D.S., Penner S.B., Bernstein K., Wang G.Q. // J. Pharmacotherapy. 2000. V. 20. N 4. P. 394-399.
7. Panhotra B.R., Ali M. Al-Arabi Al-Ghamdi, Anil K. Saxena A.K. // Saudi Journal of Kidney Diseases and Transplantation. 2004. V. 15. N 1. P. 67-69.
8. Генюк В.Я., Пархисенко Ю.А. // Эндоскопическая хирургия. 2007. № 6. С. 36-38; Genuk V.Ya., Parkhisenko Yu.A. // Endoscopicheskaya khirurgiya. 2007. N 6. P. 36-38 (in Russian).
9. Rabenstein D.L. // Nat. Prod. Rep. 2002. V. 19. P. 312-331.
10. Shoukry M.M. // Annali di Chimica. 1993. V. 83. P. 147.
11. Либбинсон Г.С. // Антибиотики. 1982. № 3. С. 207-221. Libinson G.S. // Antibiotiki. 1982. N 3. P. 207-221 (in Russian).
12. Rabenstein D.L., Robert J.M., Peng J. // Carbohydrate Res. 1995. V. 278. P. 239-256.

Н.П. Шабельская*, И.Н. Захарченко**, А.К. Ульянов*

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА ШПИНЕЛИ

(*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,

**Южный Федеральный университет)

e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

В работе рассмотрены процессы образования хромитов ряда переходных элементов. Подтверждено влияние строения электронной оболочки ионов переходных элементов, участвующих в процессах формирования структуры, на скорость шпинелеобразования. Отмечено, что в случае образования шпинели с высоким значением энергии стабилизации кристаллическим полем следует ожидать получения более прочного соединения и замедления диффузионных процессов.

Ключевые слова: шпинели, хромиты, энергия кристаллического поля, твердофазный синтез

ВВЕДЕНИЕ

Соединения переходных элементов со структурой шпинели на основе ферритов и хромитов, благодаря удачному сочетанию химических и физико-химических свойств, широко используются в различных отраслях химии и химической технологии как катализаторы, огнеупорные материалы [1], пигменты [2], а также в электротехнической промышленности [1]. Наличие у шпинелей комплекса важных технологических свойств обуславливает интерес современных исследователей к процессам, происходящим при их синтезе [3,4]. Несмотря на то, что теоретические основы синтеза шпинелей (и твердых растворов на их основе) были заложены в середине прошлого века, до сих пор нет ясной и полной картины процессов, происходящих в смеси оксидов при термообработке. Наиболее существенным фактором описания кинетики процесса является определение вида диффундирующих частиц. В данной работе предпринята попытка объяснения процессов, происходящих при синтезе шпинелей, с учетом кристаллографического окружения катионов исходных веществ и продуктов реакции, а также электронного строения катиона.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Хромиты общего состава $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M=\text{Co}$, Zn , Cd , Cu) получали по классическому керамическому методу. В качестве исходных веществ использовали соответствующие оксиды марки «х.ч.». Исходные вещества гомогенизировали в агатовой ступке со спиртом на воздухе, брикетировали в таблетки диаметром 20 мм и подвергали термообработке циклами по 10 ч в течение 12 дней при температуре 1100°C (для системы с катионом цинка – при 900 °C). Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, использовали CuK_α -излучение. Уточнение структуры фаз, входящих в образцы, проводили по рефлексам 220, 311, 222, 422, 333, 440, 533 для фазы

кубической шпинели, 006 и 012 для хромита меди (I) в ромбоэдрической симметрии (параметры ячейки рассчитывали в гексагональной установке).

Анализ количественного соотношения между фазами проводили аналогично [5]. В соответствии с полученными результатами расчета, количество образовавшейся фазы шпинели приведено в табл. 1.

Таблица 1

Фазовый состав образцов
Table 1. The phase composition of samples

№ п/п	Исходный состав материала	Фазовый состав				Выход шпинели, %
		CoCr_2O_4	CoO	Cr_2O_3	(8:1:1)	
1	$\text{CoO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$	CoCr_2O_4	CoO	Cr_2O_3	(8:1:1)	80
2	$\text{CuO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$	CuCr_2O_4	CuCrO_2	Cr_2O_3	(1:6:3)	10
3	$\text{ZnO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$	ZnCr_2O_4				100
4	$\text{CdO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$	CdCr_2O_4				100

Расчет энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) проводили по формулам [6] в октаэдре: $\text{ЭСКП} = [2/5 n - 3/5 m] \Delta_{\text{окт}}$, в тетраэдре – $\text{ЭСКП} = [3/5 n - 2/5 m] \Delta_{\text{тетр}}$, где n – число электронов на низкоуровневых орбиталях, m – число электронов на высокоуровневых орбиталях, $\Delta_{\text{окт}}$, $\Delta_{\text{тетр}}$ – энергия (параметр расщепления) для октаэдрического и тетраэдрического окружения иона, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы образцов в рассматриваемых системах приведены на рисунке. Согласно полученным результатам, в заданных условиях наиболее полно прошел синтез хромитов кадмия и цинка. При количественной оценке образовавшейся шпинели полнота синтеза хромитов уменьшается в ряду: $\text{CdCr}_2\text{O}_4 \approx \text{ZnCr}_2\text{O}_4 > \text{CoCr}_2\text{O}_4 > \text{CuCr}_2\text{O}_4$. Интересным экспериментальным фактом является наличие в системе $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, помимо фазы исходного оксида (Cr_2O_3) и шпинели (CuCr_2O_4), фазы делафоссита (CuCrO_2), в которой реализуется одновалентное состояние катиона меди.

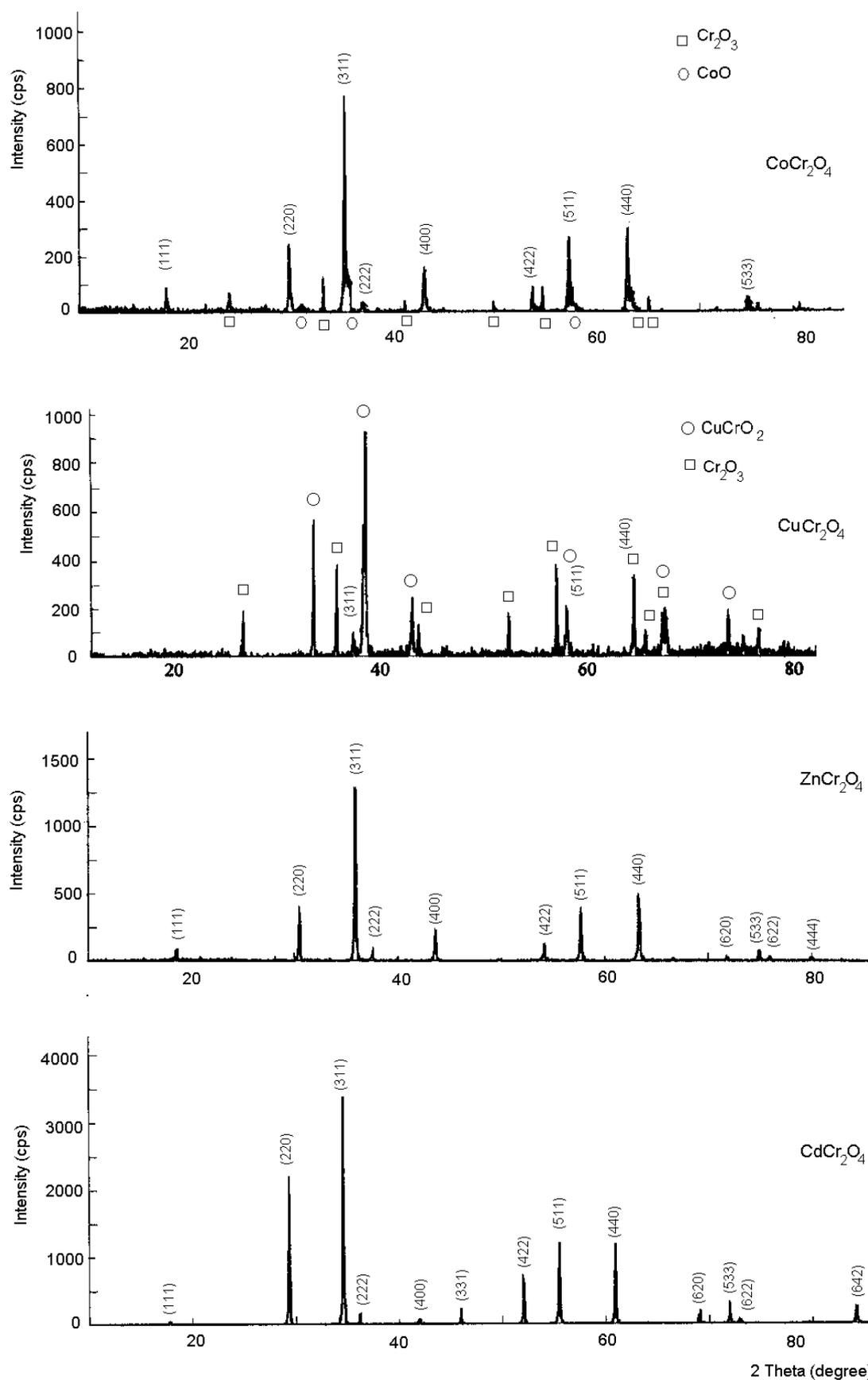


Рис. 1. Рентгенограммы образцов в системах: CoO-Cr₂O₃ [5], CuO-Cr₂O₃, ZnO-Cr₂O₃ [5], CdO-Cr₂O₃ [5]. Индексированы линии, принадлежащие шпинели

Fig. 1. X-ray patterns of samples in the systems: CoO-Cr₂O₃ [5], CuO-Cr₂O₃, ZnO-Cr₂O₃ [5], CdO-Cr₂O₃ [5]. Indexes are given for lines belonging to a spinel

С позиций кристаллохимического строения исходных оксидов CoO, CdO имеют структурный тип NaCl (октаэдро-октаэдрическая координация, в кристаллической решетке этих оксидов каждый атом металла окружен шестью атомами кислорода, а каждый атом кислорода – шестью атомами металла); оксид CuO – структуру PtS (плоско-квадратная, которая может быть представлена в виде лент из квадратов CuO₄), оксид ZnO – структуру вюрцита (тетраэдро-тетраэдрическая координация, каждый атом металла находится в центре тетраэдра из атомов кислорода, а каждый атом кислорода в центре тетраэдра из атомов металла) [7]. Оксиды хрома (III) и железа (III) имеют структуру корунда Al₂O₃, которую можно представить как дефектную решетку шпинели (в ней ионы кислорода образуют плотнейшую гексагональную упаковку). Катионы Fe (или Cr) расположены в виде гексагональной сетки между двумя слоями атомов кислорода, при этом катионами заполнено 2/3 октаэдрических (В) пустот [7]. Если исходить из предположения, что диффундирующий катион должен иметь меньший заряд [5], в паре M'O-M''₂O₃ роль активного катиона отводится двухвалентному металлу. Дополнительным благоприятным фактором может выступать структурный (Fe₂O₃ и Cr₂O₃ имеют «готовую» шпинелеподобную решетку, в которую могут встраиваться катионы M²⁺ с образованием шпинели).

Структура шпинели представляет собой плотнейшую кубическую упаковку анионов кислорода. В ней 1/8 всех тетраэдрических и 1/2 октаэдрических пустот занимают катионы металлов и элементарная ячейка шпинели может быть представлена в виде куба с удвоенным ребром: она состоит из 8 катионов А (в тетраэдрических позициях), 16 катионов В (в октаэдрических пустотах) и 32 анионов кислорода [8]. Как правило, M²⁺ размещаются в А-узлах, M³⁺ – в В-узлах решетки шпинели (нормальная шпинель); при частичном или полном размещении M²⁺ в В-позициях структуру шпинели называют смешанной или обращенной.

Процесс формирования структуры в ходе твердофазного процесса может быть представлен состоящим из следующих стадий: отрыв иона из узла кристаллической решетки исходного оксида; перемещение (диффузия иона); закрепление иона в узле образовавшегося соединения.

Рассмотрим эти стадии с позиции электронного строения катионов переходных элементов.

1. ЭСКП в исходных соединениях (табл. 2) убывает в ряду: Cu⁺ = Cd²⁺ = Zn²⁺ = Fe³⁺ < Co²⁺ < Cu²⁺ < Cr³⁺. По-видимому, катионы будут участвовать в диффузионных процессах в порядке

уменьшения этой величины. Другими словами, синтез, например, феррита кобальта (II) будет наиболее вероятно осуществляться за счет катиона Fe³⁺, хромита кобальта (II) – за счет Co²⁺. Здесь наблюдается соответствие с данными эксперимента [9].

2. На скорость диффузионных процессов должна оказывать существенное влияние природа реагирующих веществ, в частности, валентное состояние и распределение электронов по подуровням. В соответствии с положениями теории кристаллического поля, валентное состояние катионов рассматриваемых металлов может быть представлено следующим образом (табл. 2). Все пять *d*-орбиталей ионов Zn²⁺, Cd²⁺, Cu⁺ вырождены (имеют одинаковую энергию), окружение катионов симметрично. Движение таких катионов должно быть изотропно и благоприятно сказываться на диффузионных процессах. Удаление электрона приводит к нарушению симметрии и, по-видимому, возникновению дополнительных кинетических затруднений.

Таблица 2

Распределение валентных электронов в катионах
Table 2. Distribution of valent electrons in cations

Катион	Валентное состояние	Распределение электронов		ЭСКП	
		В А-узлах	В В-узлах	В А-узлах	В В-узлах
Zn ²⁺	3d ¹⁰	d _ε ⁶ d _γ ⁴	d _ε ⁶ d _γ ⁴	0	0
Cd ²⁺	4d ¹⁰	d _ε ⁶ d _γ ⁴	d _ε ⁶ d _γ ⁴	0	0
Co ²⁺	3d ⁷	d _ε ³ d _γ ⁴	d _ε ⁵ d _γ ²	6/5 Δ _{тетр}	4/5 Δ _{окт}
Cu ²⁺	3d ⁹	d _ε ⁶ d _γ ³	d _ε ⁶ d _γ ³	2/5 Δ _{тетр}	3/5 Δ _{окт}
Cu ⁺	3d ¹⁰	d _ε ⁶ d _γ ⁴	d _ε ⁶ d _γ ⁴	0	0
Fe ³⁺	3d ⁵	d _ε ³ d _γ ²	d _ε ³ d _γ ²	0	0
Cr ³⁺	3d ³	d _ε ³ d _γ ⁰	d _ε ³ d _γ ⁰	4/5 Δ _{тетр}	6/5 Δ _{окт}

При анализе электронного распределения и полноты синтеза шпинелей можно отметить следующую особенность: чем более симметрична электронная оболочка иона переходного металла, тем легче проходят диффузионные процессы. В этой связи, в системе M'O – M''₂O₃ (M' = Zn, Co, Cu, Cd; M'' = Fe³⁺, Cr³⁺) следует ожидать протекания процессов образования структуры ферритов с большей скоростью, чем хромитов (катион Fe³⁺ имеет наполовину заполненные и d_ε- и d_γ-орбитали; ион Cr³⁺ – наполовину заполненную d_ε-орбиталь и пустую d_γ-орбиталь). Из хромитов, по-видимому, быстрее должны образовываться хромиты цинка, кадмия. Для остальных рассматриваемых катионов двухвалентных металлов: кобальт (наполовину заполнена d_γ- и частично заполнена d_ε-орбитали), медь (полностью заполнена d_ε- и частично d_γ-орбиталь) в рамках рассматри-

ваемой модели должно наблюдаться снижение скорости формирования структуры шпинели. Полученные экспериментальные данные подтверждают такое предположение (табл. 1).

Согласно экспериментальным данным [9], синтез хромита кобальта протекает за счет диффузии Co^{2+} . Несимметричное заполнение электронами орбиталей, по-видимому, влечет за собой осложнение диффузионных процессов и увеличение продолжительности синтеза.

Особый интерес вызывают полученные данные по синтезу в системе $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Анализ рентгенограммы показывает, что 100% исходного CuO перешло в состав продуктов реакции. Образование делафоссита (CuCrO_2) можно рассматривать как подтверждение правильности принятой модели: в ходе возможной реакции $5\text{CuO} + 5\text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{CuCr}_2\text{O}_4 + 4\text{CuCr}_2\text{O}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ образуется частица Cu^+ с симметричной электронной оболочкой, что приводит к ослаблению кулоновского взаимодействия металл-кислород и вследствие этого – повышению диффузионной способности.

3. ЭСКП в тетраэдрических пустотах структуры шпинели $\text{Cu}^+ = \text{Cd}^{2+} = \text{Zn}^{2+} = \text{Fe}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Co}^{2+}$ (табл. 2).

При образовании хромита кобальта катионы Co^{2+} занимают тетраэдрические позиции кристаллической решетки с максимальной энергией стабилизации в них. Это должно приводить к затруднению диффузионных процессов и увеличению продолжительности синтеза.

В пользу высказанного выше предположения зависимости скорости протекания реакции от величины ЭСКП может свидетельствовать факт ускорения реакции при замене катиона Cr^{3+} на Fe^{3+} . В этом случае [9,10] процесс формирования структуры кубической шпинели для ферритов в 2-4 раза выше, чем для хромитов при прочих равных условиях.

ВЫВОДЫ

Изучен процесс образования хромитов ряда переходных элементов. Выявлена связь скорости шпинелеобразования и строения электронной оболочки ионов переходных элементов. Высказано предположение об ускорении диффузионных процессов для катионов, имеющих симметричное (и полусимметричное) заполнение

d-подуровня. Отмечено, что в случае образования шпинели с высоким значением энергии стабилизации кристаллическим полем следует ожидать получения более прочного соединения и замедления диффузионных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кузнецов М.В.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сложных хромсодержащих оксидов: диссертация ... д. х.н.- Черноголовка, 2001.- 306 с.
2. **Kusnetsov M. V.** Self-propagating high temperature synthesis of complex chromium-containing oxides. Doctor dissertation for chemical science. Chernogolovka. 2001. 306 p. (in Russian).
3. **Верещагин В.И., Касацкий Н.Г., Радишевская Н.И., Чапская А.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 90-92;
4. **Vereshchagin V.I., Kasatskiy N.G., Radishevskaya N.I., Chapskaya A.Yu.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 90-92 (in Russian).
5. **Lawes G., Melot B., Page K., Ederer C., Hayward M. A., Proffen Th., Seshadri R.** // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 024413-1 – 024413-6.
6. **Arevalo-Lopez A.M., Dos santos-Garcia A.J., Castillo-Martinez E., Duran A., Alario-Franco M.A.** // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 2827–2833.
7. **Захарченко И.Н., Кирюшина Р.О., Резниченко Л.А., Таланов М.В., Ульянов А.К., Шабельская Н.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 8. С. 59-62;
8. **Zakharchenko I.N., Kiryushina R.O., Reznichenko L.A., Talanov M.V., Ulyanov A.K., Shabelskaya N.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 8. P. 59-62 (in Russian).
9. **Вест А.** Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир. 1988. Т. 1. 558 с.;
10. **West A.** Chemistry of solids. Theory and applications. M.: Mir. 1988. V. 1. 558 p. (in Russian).
11. **Уэллс А.** Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1987. Т. 2. 696 с.;
12. **Wells A.** Structural inorganic Chemistry. M.: Mir. 1987. V. 2. 696 p. (in Russian).
13. **Шаскольская М.П.** Кристаллография. М.: Высш. шк. 1984. 376 с.;
14. **Shaskolskaya M.P.** Krystallography. M.: Vysshaya. Shkola. 1984. 376 p. (in Russian).
15. **Шабельская Н.П., Таланов В.М., Ульянов А.К.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 5. С. 24-26;
16. **Shabelskaya N.P., Talanov V.M., Ulyanov A.K.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 2. P. 24-26 (in Russian).
17. **Шабельская Н.П., Ульянов А.К., Таланов В.М.** // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, 2005. № 1. С. 59-62;
18. **Shabelskaya N.P., Ulyanov A.K., Talanov V.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Sev.-Kavk. Region. Tekhn. nauki. 2005. N 1. P. 59-62 (in Russian).

Н.В. Саутина, К.И. Ситдикова, Ю.Г. Галяметдинов

ИДЕНТИФИКАЦИЯ МИКРОЭМУЛЬСИОННОЙ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗ СИСТЕМЫ ВОДА/МОНОДОДЕЦИЛОВЫЙ ЭФИР ТЕТРАЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ/ВАЗЕЛИНОВОЕ МАСЛО МЕТОДОМ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)
e-mail: n.sautina@mail.ru, rina.ka2006@mail.ru, yugal2002@mail.ru)

Получена фазовая диаграмма трехкомпонентной смеси вода / монододециловый эфир тетраэтиленгликоля / вазелиновое масло. Определены границы существования фаз и исследован характер равновесия между жидким кристаллом, эмульсией и микроэмульсией на полимерных подложках. Предложено использовать для определения областей фазовой диаграммы экстремальные изменения величин краевого угла смачивания. Рассмотрено влияние полярности поверхностей полимеров на смачивание различными эмульсионными системами.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, ПАВ, лиотропные эмульсии, микроэмульсии, смачивание

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все возрастающий интерес в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности вызывает использование самоорганизованных структур, таких как мицеллы, везикулы, а также микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) [1]. Особый интерес вызывают микроэмульсии как термодинамически устойчивые системы, содержащие надмолекулярные ансамбли поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающие рядом уникальных свойств, исследование которых важно как с фундаментальной, так и с практической точек зрения [2]. Они могут использоваться в качестве транспортного средства для биологически активных веществ в косметической промышленности. Кроме того, многие масла обладают фармакологической активностью, увеличивая необходимость в разработке новых систем доставки для них [3-6].

Важным типом неионогенных ПАВ, стабилизирующих эмульсии типа «масло в воде», являются этоксилированные алифатические спирты, так как они нетоксичны, биоразлагаемы и хорошо совместимы с компонентами рецептуры косметических средств. Таким образом, микроэмульсионные системы содержат как минимум три компонента: масло, воду и ПАВ и образуются лишь при определенном их соотношении. В связи с этим, изучение фазовых диаграмм эмульсионных систем является актуальной задачей. Исследованию фазовых диаграмм посвящено ряд работ [7-10]. Однако, в основном, авторы исследуют какую-либо определенную область – эмульсионную, микроэмульсионную или жидкокристаллическую.

В трехкомпонентных системах ПАВ/вода/масло, наряду с микроэмульсионными системами,

часто образуются и жидкокристаллические эмульсии. Они существенно отличаются по свойствам и размеру частиц. Иногда эти два типа систем переходят один в другой без каких-либо резких границ на фазовых диаграммах. Классическим методом, позволяющим идентифицировать жидкокристаллическую фазу, являются методы поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), однако они более применимы для термотропных жидких кристаллов. Одним из методов, с помощью которого можно судить о химическом и физическом состоянии нано- и микроскопических областей вблизи зоны трехфазного контакта, в случае систем, содержащих низкокипящий растворитель, является метод измерения краевого угла смачивания. Он позволяет в полной мере изучить адгезионные свойства материала, с которым взаимодействует косметическая система. В случае исследования фазовых переходов на установке Kruss Easy Drop DSA 20E, его преимуществом перед методами ПОМ и ДСК, в которых растворитель испаряется, является наличие закрытой ячейки, обеспечивающей равновесные условия. Однако ранее этот метод не применялся для нахождения температур и типа фазового перехода в многокомпонентных системах, проявляющих лиотропные жидкокристаллические и микроэмульсионные свойства.

В связи с этим, целью работы являлась оценка возможности применения метода краевого угла смачивания для получения фазовых диаграмм трехкомпонентных систем, обладающих мезоморфизмом и исследование механизма смачивающей способности эмульсионных систем на границе с твердой поверхностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – системы на основе монододецилового эфира тетраэтиленгликоля ($C_{12}EO_4$) (Sigma-Aldrich), являющегося мицеллообразующим в водной среде неионогенным ПАВ, вазелинового медицинского масла (ГОСТ 3164-78) и бидистиллированной воды. Синтез тройных систем ПАВ/ H_2O /вазелиновое масло проводился путем введения ПАВ в водную фазу и дальнейшего перемешивания в ультразвуковой мешалке при частоте 40 КГц в течение 8 часов при температуре $T=30^\circ C$.

Краевой угол смачивания ЛЖК системами определяли на приборе Kruss Easy Drop DSA 20E с системой автодозирования методом сидящей капли. В качестве подложки использовался политетрафторэтилен (ПТФЭ) в виде листов из фторопласта-4 марки П (ТУ 95 2467-93) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Капля эмульсионной системы наносилась на поверхность ПТФЭ в термостатируемой ячейке при температуре $25^\circ C$, затем температура увеличивалась до $65-70^\circ C$.

Идентификация образующихся лиомезофаз также проводилась на поляризационном микроскопе Olimpus BX51 с видеокамерой и высокоточной терморегулирующей системой «Linkam». Поверхностное натяжение систем определяли методом висящей капли на приборе Kruss Easy Drop DSA 20E с системой автодозирования. Размер частиц измеряли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение метода ПОМ и краевого угла смачивания для построения фазовой диаграммы

Для построения фазовой диаграммы (рис. 1) было синтезировано 40 эмульсионных систем вода / $C_{12}EO_4$ / вазелиновое масло различного процентного состава. Идентификацию различных областей диаграммы проводили с помощью метода краевого угла смачивания, ПОМ и путем визуального анализа.

Для дальнейших исследований были выбраны только те системы, которые можно было четко идентифицировать. Их состав, поверхностное натяжение и средний размер частиц представлены в табл. 1.

Рассмотрим полученные области диаграммы. Область E – прямые эмульсии типа м/в, представляют собой изотропную белую непрозрачную жидкость, стабильны до $50^\circ C$, затем происходит их расслоение. Влияние температуры на устойчивость эмульсий, вероятно, связано с дегидратацией оксиэтильных групп ПАВ, уменьшением числа водородных связей и соответствующим изменением параметра упаковки [8].

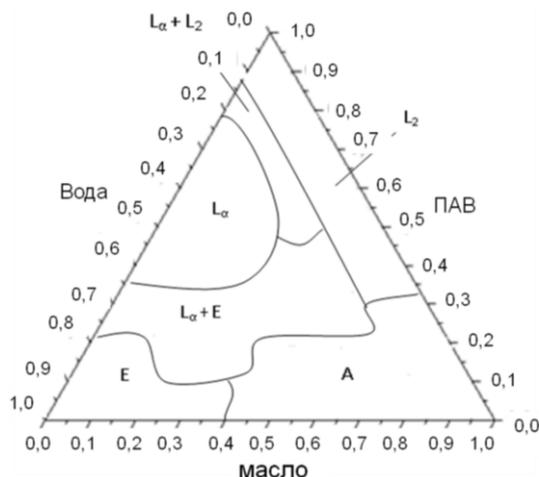


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $C_{12}EO_4/H_2O$ /вазелиновое масло при $25^\circ C$, где E – область прямой эмульсии типа м/в; L_α – область лиотропного жидкого кристалла; L_2 – область обратной микроэмульсии, A – область нестабильной эмульсии
Fig. 1. Phase diagram of the $C_{12}EO_4/H_2O$ /vaseline oil system at $25^\circ C$, where E is the area of direct emulsion O/W; L_α – region of the lyotropic liquid crystal; L_2 – the reverse microemulsion area, A – the area of unstable emulsions

Таблица 1
Состав, поверхностное натяжение и средний размер частиц эмульсионных систем ПАВ/вода/вазелиновое масло

Table 1. Composition, surface tension and average size of particles of emulsion systems of surfactant / water / vaseline oil

№	Состав системы $C_{12}EO_4/H_2O$ /вазелиновое масло, % масс.	Вид эмульсионной системы	γ_t , мДж/м ²	Z-average, nm
1	10/80/10	Прямая эмульсия	28,33	5343
2	10/70/20		27,67	5560
3	10/60/30		27,40	5672
4	20/70/10		27,38	5234
5	40/50/10	ЛЖК	-	-
6	40/40/20		-	-
7	50/40/10		-	-
8	50/30/20		-	-
9	40/50/10	Обратная микроэмульсия	34,88	164,5
10	50/40/10		33,5	20,49
11	60/30/10		32,56	53,51
12	70/20/10		29,65	30,74

Добавление ПАВ в систему вызывает образование лиотропной жидкокристаллической фазы (область L_α). Вид текстуры, определенный методом ПОМ, характеризует данные ЖК системы как ламеллярные.

Между прямыми эмульсиями и ЛЖК находится переходная область ($L_\alpha+E$). Образцы этой части диаграммы содержат ламеллярный жидкий кристалл в нижней части пробирки и прямую эмульсию – в верхней.

В области низкого содержания воды и высокого содержания ПАВ на фазовой диаграмме

(L₂) наблюдается образование обратных эмульсий, представляющих собой прозрачную опалесцирующую легко подвижную жидкость. Средний размер их капель соответствует размерам капель в микроэмульсиях (табл.1). При переходе от жидкокристаллической к микроэмульсионной области на диаграмме наблюдается смешанный участок – двухфазная система (L_α+L₂). Впервые для идентификации жидкокристаллической области диаграммы в трехкомпонентных эмульсионных системах был предложен метод краевого угла смачивания. Он применим для лиотропных ЖК систем. В связи с тем, что микроэмульсионные и жидкокристаллические системы содержат большое количество ПАВ, что способствует их быстрому растеканию (краевой угол =0) на полярных поверхностях, был выбран ПТФЭ, поверхность которого в ряде публикаций в области исследования поверхностных явлений позиционируется как наиболее низкоэнергетическая. Это связано с наличием фторсодержащих групп –CF₂– в поверхностном слое этого полимера (полярная составляющая свободной поверхностной энергии γ_s^p близка к нулю) [11,12].

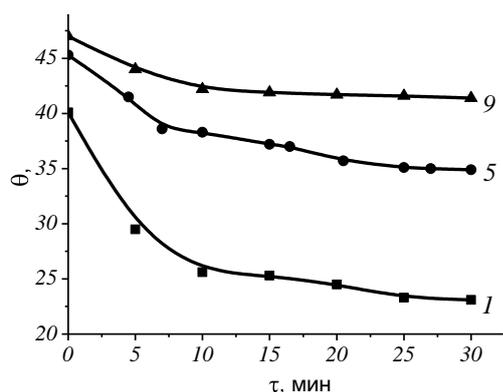


Рис. 2. Кинетические кривые растекания систем на ПТФЭ при 25°C; 1 - прямая эмульсия, 5 - ЛЖК, 9 - обратная микроэмульсия

Fig. 2. Kinetic curves of systems spreading on the PTFE at 25 °C; 1 – the direct emulsion, 5 – the LLC, 9 – the reverse micro-emulsion

Исследование смачивания поверхности ПТФЭ полученными системами проводилось в различных соотношениях компонентов. В качестве примера на рис. 2 представлены кинетические кривые растекания некоторых эмульсионных систем из различных областей фазовой диаграммы на поверхности ПТФЭ. При T=25°C они имеют обычный вид, каких-либо отклонений от ровного хода кривых не наблюдается. Однако, если исследовать изменение краевого угла смачивания при медленном нагревании, то для некоторых систем, наблюдаются отклонения от ровного хода кривых

смачивания в сторону увеличения, и на кривых образуется максимум (рис. 3). Это позволяет сделать предположение, что системы, образующие такой максимум имеют жидкокристаллическую природу, а ширина пика, показанная для одного из образцов на рис. 3 штрихпунктирной линией, соответствует температурному интервалу фазового перехода лиотропный жидкий кристалл – изотропная жидкость. Возможно, такой скачок связан с тем, что при фазовом переходе наблюдается увеличение поверхностного натяжения системы и вязкости в результате изменения надмолекулярной организации.

Для подтверждения полученных результатов, данные области диаграммы также исследовались методом ПОМ (табл. 2). Результаты, полученные двумя методами, коррелируют между собой.

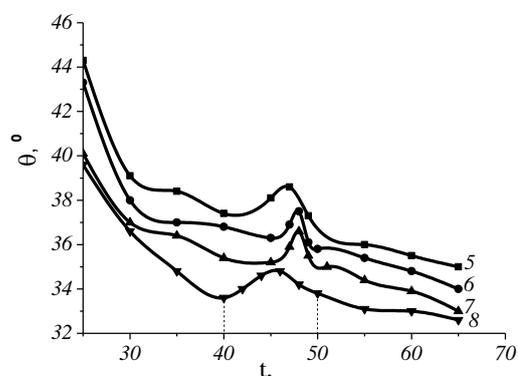


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания ПТФЭ эмульсионными ЛЖК системами C₁₂EO₄/H₂O/вазелиновое масло различного состава от температуры, где 5 - 40/50/10 , 6 - 40/40/20, 7 - 40/40/20, 8 - 50/30/20 % масс

Fig. 3. The dependence of the contact angle of wetting of PTFE surface by LLC emulsion systems C₁₂EO₄/H₂O/vaseline oil of the different composition on the temperature, where 5 is 40/50/10; 6 - 40/40/20; 7 - 40/40/20; 8 - 50/30/20% by mass

Таблица 2

Температуры фазовых переходов ЛЖК систем, определенные методом поляризационной оптической микроскопии и контактного угла

Table 2. Phase transition temperatures in LLC systems determined by polarizing optical microscopy, and by the contact angle method

№ ЖК системы	T _{ф.п.} , °C	
	Метод ПОМ	Метод краевого угла
5	45-47	42-52
6	47-48	45-48
7	47-48	45-50
8	45-47	40-50

Исходя из этого, можно сделать вывод, что метод смачивания может быть применим для нахождения эмульсионных и жидкокристаллических областей диаграммы, а также температур фазового перехода в ЛЖК системах.

Смачивание поверхности полимеров эмульсионными системами

Полимерные материалы широко используются в косметической промышленности в качестве матриц при микрокапсулировании, а также при изготовлении имплантатов различных частей человеческого тела в медицине. При этом происходит их непосредственный контакт с различными эмульсионными системами. Тем не менее, взаимодействие этих систем с полимерами изучено недостаточно. В связи с этим, представляло интерес рассмотреть, каким образом взаимодействуют эти системы с поверхностью полимеров. Построена диаграмма смачивания поверхности ПТФЭ и ПЭТФ в зависимости от содержания ПАВ (рис. 4). С увеличением концентрации ПАВ в ряду прямая эмульсия – ЖК – микроэмульсия смачивание ухудшается. Возможно, это связано с нелинейным характером изменения (увеличения) поверхностного натяжения и вязкости систем при высоких концентрациях ПАВ. Так, значения поверхностного натяжения, полученные для микроэмульсий, значительно выше, чем для прямых эмульсий.

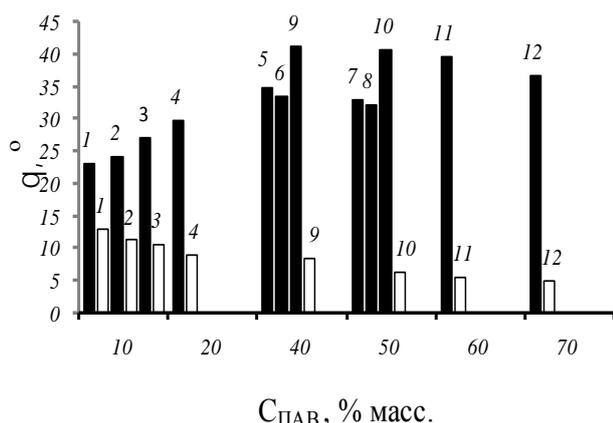


Рис. 4. Зависимость угла смачивания поверхности ПТФЭ полученными системами от содержания ПАВ при 25°C. Цифрами обозначены номера систем

Fig. 4. Dependence of the contact angle of PTFE surface for obtained systems on the surfactant content at 25°C. Numerals indicate numbers of systems

В то же время значения краевого угла для эмульсий лежат в тех же пределах, что и при смачивании их дисперсионной средой (табл. 3).

Для прямых эмульсий – это водный раствор ПАВ, для микроэмульсий – вазелиновое масло. Это позволяет сделать вывод, что в смачивании поверхности принимает участие, непосредственно, дисперсионная среда микроэмульсии. Следовательно, в случае микроэмульсий, наибольшее количество ПАВ сосредоточено на границе масла-вода, благодаря чему они стабильны в течение длительного времени. А для прямых эмульсий –

ПАВ находятся в водном растворе, а не на границе с масляной фазой, вследствие чего эти эмульсии со временем расслаиваются.

Таблица 3

Значения краевого угла смачивания на подложках ПТФЭ и ПЭТФ

Table 3. Values of the contact angle on the PTFE and PETF substrates

№ системы	ПТФЭ	
	Cosθ дисперсионной среды	Cosθ эмульсионной системы
1	0,909	0,920
2	0,934	0,913
3	0,952	0,889
4	0,956	0,868
9	0,753	0,750
10		0,758
11		0,771
12		0,801
	ПЭТФ	
	Cos θ дисперсионной среды	Cos θ эмульсионной системы
1	0,906	0,974
2	0,936	0,980
3	0,974	0,983
4	0,984	0,906
9	0,990	0,989
10		0,994
11		0,995
12		0,996

Однако, с увеличением содержания ПАВ в микроэмульсиях и более однородных ЖК системах (системы 5-12) происходит небольшое уменьшение краевого угла. Вероятно, это говорит об адсорбции некоторого количества ПАВ и на межфазной границе полимер – эмульсионная система. Тогда увеличение краевого угла для прямых эмульсий вызвано переходом молекул ПАВ на границу вода/масло, вследствие чего смачивание ухудшается с ростом концентрации ПАВ. ПЭТФ можно отнести к полимерам с высоким содержанием полярных групп в поверхностном слое ($\gamma_s^p = 7,9$ мН/м), возможно это является причиной его хорошей смачиваемости всеми полученными системами.

ВЫВОДЫ

1. Установлен температурный интервал существования лиомезофазы и область фазового перехода мезофаза – изотропная жидкость, построена фазовая диаграмма системы монододециловый эфир тетраэтиленгликоля / вода / вазелиновое масло.
2. Исследовано смачивание полимеров

эмульсионными системами. Показано, что в смачивании поверхности основная роль принадлежит дисперсионной среде эмульсии. Предположено, что при взаимодействии этих систем с полимерной подложкой происходит частичная адсорбция молекул ПАВ на границе эмульсия/полимер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sagalowich L., Guillot S., Acquistapace S. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 8222-8232.
2. Gosenca M., Beter-Rogac M., Gaperlin M. // European Journal of Pharmaceutical Sciences. 2013. V. 50. P. 114-122.
3. Santosa O., Moraisb J., Andradec F., Aguiara T., Rocha Filhobc P. // Journal of Dispersion Science and Technology. 2011. V. 32. N 3. P. 433-438.
4. Radomska-Soukharev A., Wojciechowska J. // Acta Poloniae Pharmaceutica Drug Research. 2005. V. 62. N 6. P. 465-471.
5. Jha S., Dey S., Karki R. // Asian Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences. 2011. V. 1. P. 5-9.
6. Solmaz M. // Journal of Nanostructure in chemistry. 2013. N 3. P. 59-65.
7. Матвеевко В.Н. // Коллоидный журнал. 1993. Т. 6. С. 60-69;
Matveenko V.N. // Kolloidny zhurnal. 1993. V. 6. P. 60-69 (in Russian).
8. Тихонова Т.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 11. С. 24-31;
Tikhonova T.V. // Butlerovskiye soobshcheniya. 2012. V. 11. P. 24-31 (in Russian).
9. Глухова Т.В. // Коллоидный журнал. 2005. Т. 3. С. 328-332;
Glukhova T.V. // Kolloidny zhurnal. 2005. V. 3. C. 328-332 (in Russian).
10. Saha R., Rakshit S., Mitra R., Pal S. // Langmuir. 2012. N 28. P. 8309-8317.
11. Szymczyk K., Zdziennicka A., Krawczyk J., Jańczuk B. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2012. V. 402. P. 132-138.
12. Saffarinia B., Mansoorb B., Thomasa R., Hassan A. // Arafata Journal of Membrane Science. 2013. V. 429. P. 282-294.

Кафедра физической и коллоидной химии

УДК 541.64 : 547.33

Ю.И. Золотова, Т.Н. Некрасова, О.В. Назарова, А.В. Добродумов, Е.В. Диденко, Е.Ф. Панарин*

СОПОЛИМЕРЫ N-МЕТИЛ-N-ВИНИЛАЦЕТАМИДА С N,N-ДИМЕТИЛ-И N,N-ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТАМИ

(Институт высокомолекулярных соединений РАН,

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

e-mail: nazaro@hq.macro.ru

Методом радикальной сополимеризации синтезированы новые сополимеры N-виниламида с открытой цепью N-метил-N-винилацетамида с аминоэтилметакрилатами – N,N-диметиламиноэтилметакрилатом и N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом разного состава и молекулярных масс. Методом потенциометрического титрования показано, что конформационные состояния макромолекул различаются. Соплимеры более гидрофобного N,N-диэтиламиноэтилметакрилата при низких степенях протонирования аминогрупп в водных растворах образуют гидрофобные домены.

Ключевые слова: аминоэтилметакрилаты, гидрофобность, N-метил-N-винилацетамид, радикальная полимеризация, структурообразование

ВВЕДЕНИЕ

Поли-N-виниламиды на основе циклических N-виниламидов (поли-N-винилпирролидон и поли-N-винилкапролактан) являются хорошо изученными полимерами и широко используются в фармацевтике, медицине и биотехнологии [1]. Полимеры N-виниламидов жирных кислот, в ча-

стности N-винилацетамида (МВАА), мало изучены, несмотря на то, что они хорошо растворимы в воде, нетоксичны и проявляют собственную биологическую активность [1,2]. Так, гомополимер МВАА (поли-МВАА), привитый на поверхности искусственных кровеносных сосудов, обеспечивает существенное улучшение их гемосовместимо-

сти [3]. Такие полимеры интересны как новые потенциальные носители различных биологически активных веществ. Вместе с тем, в связи с отсутствием реакционноспособных функциональных групп, требуется их введение в структуру полиМВАА. В литературе имеются работы по синтезу методом радикальной сополимеризации сополимеров МВАА с винилацетатом, метил(мет)акрилатом и другими сомономерами [4,5]. Реакциями в цепях синтезированы поликатионы с содержанием звеньев N-метил-N-виниламина до 40-50 мол.%, которые удается получить лишь удалением защитной ацетильной группы кислотным гидролизом в жестких условиях [6]. Поэтому несомненный интерес представляет синтез аминоксодержащих полимеров-носителей на основе МВАА в более мягких условиях – методом радикальной сополимеризации.

Данная работа посвящена синтезу сополимеров МВАА с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ) и N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом (ДЭАЭМ), содержащих третичную аминогруппу, и исследованию их физико-химических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали МВАА, ДМАЭМ, ДЭАЭМ, динитрил азобисизомаляной кислоты (ДАК), диметилформамид (ДМФА) фирмы “Aldrich” (Германия). Мономеры перегоняли в вакууме, ДМФА очищали по методике [7]. ДАК дважды перекристаллизован из спирта. Характеристики всех веществ соответствовали литературным значениям.

Радикальную сополимеризацию МВАА с ДМАЭМ или ДЭАЭМ осуществляли в продутых аргоном запаенных ампулах в растворе ДМФА или в массе в присутствии ДАК при температуре 60°C. Полученный полимер очищали от низкомолекулярных примесей диализом против воды. Использовали диализные мембраны Spectra/Por 7 фирмы “Spectrum Lab. Inc.” (США), позволяющие удалять соединения с молекулярной массой (ММ) ≤ 1000. Полимеры выделяли лиофильной сушкой.

Характеристическую вязкость сополимеров определяли при 25°C в 0.2 М растворе NaCl.

Состав сополимеров (содержание звеньев ДМАЭМ или ДЭАЭМ) анализировали по данным потенциометрического титрования (ПТ). В качестве растворителя использовали водный раствор 0.1 N NaCl+0.1 N HCl, а в качестве титранта – раствор 0.1 N NaOH. Степень протонирования аминогрупп сополимера α рассчитывали из соотношения количества добавленного 0.1 N NaOH в данной точке к общему количеству щелочи, по-

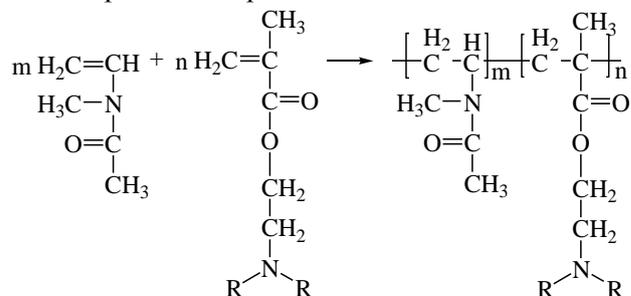
шедшему на титрование всех групп сополимера.

¹H ЯМР спектры снимали в D₂O на спектрометре AVANCE-400 фирмы Bruker при комнатной температуре.

Кинетику радикальной (со)полимеризации изучали dilatометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикальная сополимеризация МВАА с аминокрилатами протекает по схеме:



Где R=CH₃, C₂H₅

В табл.1 приведены значения начальных скоростей (со)полимеризации (V₀) при исходной концентрации мономеров в смеси 0.9 моль/л и концентрации инициатора 0.03 моль/л. Найдено, что V₀ гомополимеризации МВАА значительно ниже V₀ гомополимеризации ДМАЭМ и ДЭАЭМ – примерно в 5 и 4 раза соответственно. Значения начальных скоростей сополимеризации имеют величину, промежуточную между значениями, найденными для гомополимеризации сомономеров, уменьшаясь с увеличением содержания в исходной мономерной смеси доли МВАА (таблица). При изменении исходного соотношения [МВАА]:[аминокрилат] от 90:10 до 10:90 мол.% выход сополимеров за 3 ч сополимеризации возрастает с 20 до 60 %.

Таблица

Значения начальных скоростей (со)полимеризации. V₀[M₁+M₂]=0.9 мол./л, [ДИНИЗ]=0.03 мол./л, ДМФА, 60 °С. M₁ – МВАА, M₂ – диалкиламинометакрилат

Table. Values of initial rates of copolymerization.

V₀[M₁+M₂]=0.9 mol/l, [DINIZ]=0.03 mol/l, DMSO, 60 °С. M₁ – MVAА, M₂ – dialkylaminoethylmethacrylate

[M ₁]:[M ₂], мол.%	V ₀ ·10 ⁴ , моль/л·сек	
	ДМАЭМ	ДЭАЭМ
100 : 0	0.16	0.16
90 : 10	0.42	0.42
70 : 30	0.60	0.62
50 : 50	0.66	0.63
30 : 70	0.66	0.67
10 : 90	0.75	0.70
0 : 100	0.82	0.72

Через 24 ч выход всех сополимеров составлял 80-90 %, а их состав был близок к составу исходной смеси мономеров. Изменение концентрации мономеров и инициатора в исходной смеси позволяет в широких пределах варьировать значение характеристической вязкости $[\eta]$ полученных полимеров. Так, для сополимеров МВАА-ДМАЭМ при исходном соотношении мономеров [МВАА]:[ДМАЭМ]=90:10 мол.% полученные полимеры содержали 7-10 мол.% звеньев ДМАЭМ. При этом, в случае проведения процесса сополимеризации в массе и использовании 0.2 мол.% инициатора от суммы мономеров, значение $[\eta]$ составляло 2.2 дл/г, а в случае проведения процесса в растворе ДМФА при концентрации мономеров 0.7 моль/л и концентрации инициатора 4 мол.% от суммы мономеров (0.03 моль/л) – $[\eta]=0.09$ дл/г. Оценка ММ этих сополимеров, проведенная с использованием уравнения Марка–Куна–Хаувинка, найденного для гомополимера МВАА [8], показала, что таким значениям $[\eta]$ соответствуют ММ=520000 и 7000 соответственно.

Все синтезированные сополимеры МВАА-ДМАЭМ растворимы в воде. Растворимость сополимеров МВАА-ДМАЭМ ухудшается с увеличением содержания в сополимере звеньев ДМАЭМ, а сополимеры, содержащие >20 мол.% ДМАЭМ в воде не растворимы.

На рис. 1а представлены ^1H ЯМР спектры гомополимеров МВАА, ДМАЭМ и их сополимера состава [МВАА]:[ДМАЭМ]=60:40 мол.%. В спектре гомополимера МВАА присутствуют сигналы протонов групп CH_2 , $\text{CH}_3\text{-CO}$, $\text{CH}_3\text{-N}$ и CH при 1.3-1.7, 1.8-2.2, 2.6-3.0 и 4-4.5 м.д., соответственно, а в спектре гомополимера ДМАЭМ – полосы протонов групп $\text{CH}_3\text{-C}$, CH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, $\text{CH}_2\text{-N}$; $\text{CH}_2\text{-COO}$ при 0.8-1.2, 1.7-2.2, 2.3, 2.7, 4.2 м.д. Как можно видеть, в спектре сополимера наблюдаются все сигналы, присутствующие в спектрах обоих гомополимеров. При этом в области 0.8-1.3 м.д. сигналы CH_3 -группы при четвертичном атоме углерода звена ДМАЭМ расщеплены на большее число компонент, поскольку на химические сдвиги протонов CH_3 -группы влияет не только стереоизомерия, обусловленная различным пространственным расположением COO -группы, но и наличие соседних звеньев МВАА. Особенно хорошо это видно при сравнении двумерных корреляционных спектров $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ (HSQC) гомополимера ДМАЭМ и сополимера (рис. 1б). Из интегральных интенсивностей сигналов CH_3 -групп звеньев ДМАЭМ в составе гомо- и гетеротриад в двумерном спектре HSQC сополимера была рассчитана средняя длина участков, построенных только из звеньев ДМАЭМ (средняя длина блока ДМАЭМ).

Она оказалась равной примерно 2 звеньям, что подтверждает образование статистического сополимера.

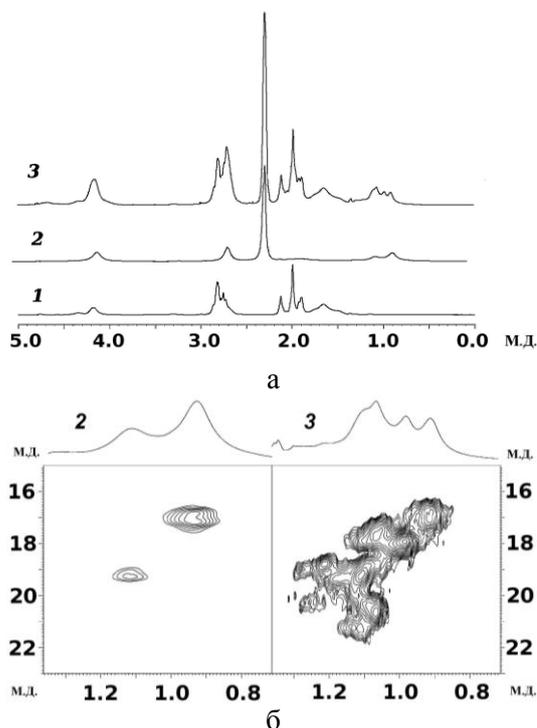


Рис. 1. а – ^1H -ЯМР спектры гомополимеров МВАА (1), ДМАЭМ (2) и сополимера МВАА-ДМАЭМ состава 60:40 мол. % (3), б – двумерный корреляционный спектр $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ (HSQC) сигналов группы CH_3 при четвертичном атоме углерода звена ДМАЭМ в гомополимере ДМАЭМ (2) и сополимере МВАА-ДМАЭМ состава 60:40 мол. % (3)

Fig. 1. а – ^1H -NMR spectra of homopolymers MVAA (1), DMAEM (2) and copolymer MVAA-DMAEM of 60:40 mol. % composition; б – two dimension correlation spectrum of $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ (HSQC) signals of CH_3 group of quaternary carbon atom of DMAEM unit in DMAEM homopolymer (2) and in MVAA-DMAEM copolymer (60:40 mol. % composition)

Известно, что полимеры ДМАЭМ и ДЭАЭМ являются рН-чувствительными, и это представляет интерес для создания полимероносителей биологически активных веществ, целевые свойства которых могут проявляться при определенных значениях рН [9,10]. Для оценки кислотно-основных свойств синтезированных сополимеров был проведен анализ их кривых потенциометрического титрования (ПТ) в координатах $pK_a^{каж}$ сопряженной кислоты от степени протонирования аминокрупп α . Для слабых полиэлектролитов кривые ПТ описываются уравнением Хендерсона-Хассельбаха: $pH=pK_a^{каж}+\lg(\alpha/1-\alpha)$, где $pK_a^{каж}=pK_0+\Delta pK$, где pK_0 – константа ионизации группы в изолированном состоянии, $\Delta pK=2.3\lg RT\Delta G_{эл}$ характеризует изменение энергии электростатического взаимодействия между заряженными группами цепи и протоном при увеличении заряда на цепи [11].

На рис. 2 приведены полученные кривые ПТ. Для сополимеров МВАА-ДМАЭМ (рис. 2а) кривые имеют вид, типичный для кривых ПТ слабых полиоснований, протонирование которых сопровождается набуханием макромолекулярного клубка за счет электростатического отталкивания [12].

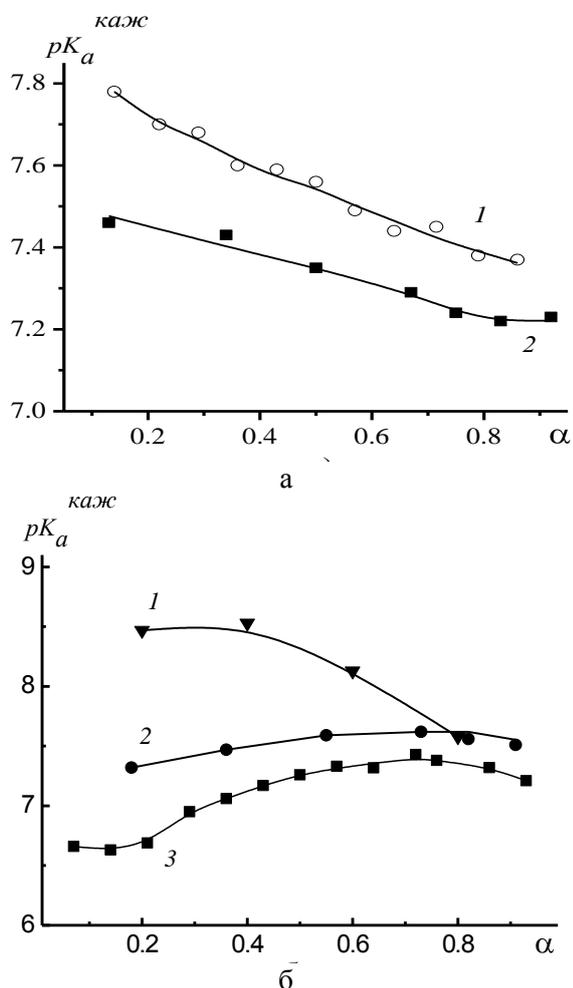


Рис. 2. Кривые ПТ в координатах $pK_a^{каж}(\alpha)$. а) Сополимеры МВАА-ДМАЭМ с содержанием звеньев ДМАЭМ 50.4 (1) и 93.0 мол.% (2), б) Сополимеры МВАА-ДМАЭМ ДЭАЭМ 9.8 (1), 69.8 мол.% (2) и гомополимера ДЭАЭМ (3)

Fig. 2. Titration curves of а) MVAA-DMAEM copolymers with composition of 49.6:50.4 (1) and 7.0:93.0 (2); б) MVAA-DEAEEM copolymers: 90.2:9.8 (1), 30.2:69.8 (2) and DEAEEM homopolymer (3)

Замена метильных групп на этильные приводит к существенному изменению вида зависимости $pK_a^{каж}(\alpha)$ (рис. 2б). В отличие от сополимеров МВАА-ДМАЭМ, для сополимеров МВАА-ДЭАЭМ вид кривых ПТ существенно зависит от состава сополимера, и для сополимеров с содержанием звеньев ДЭАЭМ ≥ 60 мол.% при степенях протонирования от 0 до 0.5 значения $pK_a^{каж}$ монотонно возрастают. Подобный аномальный ход кривых ПТ ранее наблюдали в работах [13,14] для

блоксополимеров полиэтиленгликоль-ДЭАЭМ, что, по мнению авторов, связано с формированием мицеллоподобных структур. Возможно, аномальный ход кривых ПТ сополимеров МВАА-ДЭАЭМ с высоким содержанием ДЭАЭМ звеньев также обусловлен особенностями внутримолекулярных взаимодействий в макромолекулах этих полимеров. При низких степенях протонирования аминогрупп гидрофобные взаимодействия этильных групп звеньев ДЭАЭМ, вероятно, приводят к формированию гидрофобных доменов, и в результате аминогруппы оказываются внутри неполярной полости с низкой диэлектрической постоянной. Известно, что основность низкомолекулярных оснований снижается с уменьшением величины диэлектрической постоянной растворителя. Так, например, для диметиланилина при переходе от воды к смеси, содержащей 60 % этанола, pK_a снижается на 1.5 единицы [15].

При титровании происходит увеличение заряда макромолекулы, и электростатическое отталкивание аминогрупп начинает превалировать над гидрофобным взаимодействием неполярных групп. Происходит разворачивание макромолекул, в результате аминогруппы экспонируются в водный раствор и оказываются в более полярном окружении, в результате значения $pK_a^{каж}$ возрастают.

ВЫВОДЫ

Методом радикальной сополимеризации синтезированы новые гидрофильные сополимеры N-метил-N-винилацетамида с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом и N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом, содержащие от 5 до 95 мол.% третичных аминогрупп, с характеристической вязкостью в интервале 0.07-2.2 дл/г.

Выявлены различия в характере кривых потенциометрического титрования и показано, что кислотно-основные свойства сополимеров зависят от природы алкильных заместителей у атома азота, содержания третичных аминогрупп и степени их протонирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука. 1998. 252 с.; Kirsh Yu. E. Poly(N-vinylpyrrolidone) and others N-vinylamides. M.: Nauka. 1998. 252 p. (in Russian).
2. Панарин Е.Ф., Нестерова Н.А., Гаврилова И.И., Иванова Н.П., Белохвостова А.Т., Потепенкова Л.С. // Хим.-фарм. ж. 2011. Т. 44. № 10. С. 7-8; Panarin T.F., Nesterova N.A., GavriloVA I.I., Ivanova N.P., Belokhvostova A.T., Potapenkova L.S. // Pharmaceut. Chem J. 2011. V. 44. N 10. P. 528-529.
3. Jansen B., Steinhäuser H., Prohaska W. // Angew. Makromol. Chem 1988. B. 164. N 1. P. 115-124.

4. **Buys H.C.W.M., Vercauteren F.F., van Elven A., Tinne-mans H.A.** // *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*. 1989. V. 108. N 4. P. 123-127.
5. **Кириченко Д.В., Изволенский В.В., Семчиков Ю.Д.** // *Высокомолек. соед. Б*. 1995. Т. 37. № 11. С. 1953-1957; **Kirichenko D.V., Izvolenskiy V.V., Semchikov Yu. D.** // *Polym Sci. Ser. B*. 1995. V. 37. N 11-12. P. 526-529.
6. **Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф., Нестерова Н.А.** // *Журн. прикладн. хим.* 2012. Т. 85. № 3. С. 440-444; **Gavrilova I.I., Panarin E.F., Nesterova N.A.** // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 3. P. 413-416.
7. **Кейл Б.** (ред.). *Лабораторная техника органической химии*. М.: Мир. 1966. 751 с.; **Keil B.** *Laboratory Technics of Organic Chemistry*. М.: Mir. 1966. 751 p. (in Russian).
8. **Balamuralidhara V., Pramodkumai T.V., Srujana N., Venkatech M.P., Gupta N.V., Krishna K.L., Ganagaharappa H.V.** // *Amer. J. Drug Discovery Development*. 2011. V. 1. N 1. P. 24-81.
9. **Huh K.M., Kang H. Ch., Lee Y.J., Bae Y.H.** // *Macromol. Res.* 2012. V. 20. N 3. P. 224-233.
10. **Павлов Г.М., Окатова О.В., Михайлова Н.В., Ульянова Н.Н., Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф.** // *Высокомолек. соед. А*. 2010. Т. 52. С. № 7. С. 1296-1303; **Pavlov G.M., Okatova O.V., Mikhaylova N.V., Ul'yanova N.N., Gavrilova I.I., Panarin E.F.** // *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Ser. A*. 2010. V. 52. N 7. P. 1296-1303 (in Russian).
11. **Leyte J.C., Mandel M.** // *J. Polym. Sci. A*. 1964. V. 2. N 4. P. 1879-1891.
12. **Альберт А., Сергент Е.** *Константы ионизации кислот и оснований*. М.-Л.: Химия. 1964. 179 с.; **Albert A., Sergeant E.P.** *Ionization Constants of Acids and Bases*. New York: Wiley. 1962. 151 p.
13. **He E., Ravi P., Tam K.C.** // *Langmuir*. 2007. V. 23. N 5. P. 2382-2388.
14. **Dufresne M.H., Leroux J.C.** // *Pharmaceutical Res.* V. 21. N 1. P. 160-169.
15. **Моравец Г.** *Макромолекулы в растворе*. М.: Мир. 1967. 398 с.; **Morawetz H.** *Macromolecules in Solution*. New York: J. Wiley and Sons. 1965. 360 p.

УДК 543.544-414+546.284-31+541.64:544.723.2

А.С. Тимин, Е.В. Румянцев

СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОВМЕСТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ГИДРОКСИДОВ Mg(II), Al(III), Cr(III) И АДСОРБЦИЯ НА НИХ ИОНОВ Cu²⁺ И Pb²⁺

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

Путем совместного осаждения гидроксидов (СОГ) Mg(II), Al(III) и Cr(III) получены гибридные материалы для последующей адсорбции ионов Cu²⁺ и Pb²⁺. С использованием золь-гель технологии получен сорбент на основе SiO₂ с включением совместно осажденных гидроксидов Al(III) и Mg(II). Материалы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и лазерной дифракции. Показана эффективность использования синтезированных сорбентов для адсорбции ионов Cu²⁺ и Pb²⁺, что дает возможность рекомендовать данные материалы в качестве перспективных сорбентов для очистки сточных вод.

Ключевые слова: адсорбция, тяжелые металлы, сорбенты, золь-гель, гидроксиды

Синтез и определение областей практического применения гибридных материалов – приоритетная задача современной химии и материаловедения [1]. Гибридные материалы могут быть построены на основе различных типов соединений, например, по типу «неорганика – неорганика» и «неорганика – органика». Преимуществом гибридных материалов перед их компонентами в индивидуальной форме является суперпозиция старых или появление новых свойств с наследованием структурной морфологии основного компонента – матрицы.

В работах [2–4], посвященных синтезу неорганических сорбентов, интерес вызывают сорбенты, полученные на основе совместно осажденных гидроксидов металлов, имеющих слоистую структуру. Их отличает большая сорбционная емкость, практически идентичная гранулированным аналогам, лучшие кинетические свойства, минимальное сопротивление потоку раствора при сорбции в динамических условиях, и, что является важным для практики, широкие возможности модификации с целью придания им селективности. Подходящей матрицей для получения неорганических сорбентов является Mg(OH)₂ с устойчивой слоистой структурой бруситового типа [2]. Показано, что материалы на основе совместно осажденных Mg(OH)₂ и Al(OH)₃ имеют достаточно высокий суммарный объем пор [5]. Поэтому данные

материалы весьма перспективны в качестве высокоэффективных сорбентов как неорганических, так и органических веществ. Модификация данных сорбентов – ключ управления их адсорбционными свойствами [6]. Одним из эффективных путей модификации является золь-гель технология [7,8], позволяющая получать как монолитные материалы, так и высокодисперсные порошки с пористой структурой. Более того, одной из актуальных задач современной химии является изучение очистки растительных почв и сточных вод от ионов тяжелых металлов [9]. Золь-гель технология может быть использована в создании высокоэффективных сорбентов для утилизации ионов тяжелых металлов.

Данная работа посвящена разработке метода синтеза неорганических сорбентов на основе совместно осажденных гидроксидов (СОГ) металлов с последующей золь-гель модификацией. Полученные материалы изучены в качестве сорбентов по отношению к ионам Pb²⁺ и Cu²⁺.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза совместно осажденных гидроксидов магния и алюминия использовали хлориды соответствующих металлов квалификации «х.ч.» («Химмед», Россия), предварительно высушенные в вакуумном шкафу при 100°C. Методика синтеза заключалась в следующем: навески солей, в мас-

совом соотношении $MgCl_2$ и $AlCl_3$ 4 к 1 соответственно, тщательно перемешивали и растворяли в 25 мл воды. Полученный раствор диспергировали капельным путем в 1М водный раствор аммиака объемом 60 мл. Образовавшийся осадок отфильтровывали, а затем сушили в вакуумном шкафу при $100^\circ C$. Для синтеза совместно осажденных гидроксидов алюминия, магния и хрома использовали растворы хлоридов солей в соотношении $n(MgCl_2):n(AlCl_3):n(FeCl_3) = 4:1:1$, которые диспергировали капельным путем в 2М раствор аммиака. Образовавшийся осадок отфильтровывали, а затем высушивали в вакуумном шкафу при $100^\circ C$.

Совместное осаждение гидроксидов магния и алюминия с включением кремнезема проводили с использованием золь-гель технологии, используя тетраэтоксисилан (ТЭОС) в качестве прекурсора. Для этого раствор хлоридов магния и алюминия сливали с раствором ТЭОС (квалификации «о.с.ч.», ОАО «Экос-1») в колбе, снабженной магнитной мешалкой. Перемешивание вели до полной или почти полной гомогенизации раствора. Затем образовавшийся раствор диспергировали капельным путем в 1М раствор аммиака. Полученный осадок отфильтровывали и сушили в вакуумном шкафу при $100^\circ C$ в течение 24 ч.

ИК спектры полученных материалов в таблетках KBr регистрировали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Avatar 360 FT-IRESP (Thermo Nicolet, USA) в частотном диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Размер частиц полученных материалов определяли с помощью метода лазерной дифракции на «Analysette 22» (Fritch, Germany).

Адсорбцию ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} из водных растворов изучали при комнатной температуре. Для этого, к свежеприготовленным растворам соответствующих нитратов различной концентрации (от 0.01 до 0.1 моль/л) объемом 10 мл добавляли навески сорбентов (0.1 г). Пробу перемешивали в течение 2 ч до достижения адсорбционного равновесия и затем центрифугировали (8000 об/мин). После центрифугирования сорбент отделяли от раствора и определяли концентрации ионов. Концентрацию ионов Cu^{2+} после адсорбции определяли по оптической плотности аминокомплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ на длине волны 620 нм, полученного при добавлении избытка 12 %-ного раствора аммиака. Концентрацию ионов Pb^{2+} – после их перевода в оксихиноляты и последующей экстракции в хлороформ.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали в диапазоне длин волн

$350-800\text{ нм}$ на спектрофотометре СФ-104 («Аквилон», Россия), управляемого с ПК при помощи программных комплексов «Spectr-1.1» и «UVWin 5.1.0» соответственно. Исследования проводили в кварцевых кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 1 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК спектрах полученных материалов без включения SiO_2 проявляется узкая полоса в области $3600-3620\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связи O–H, полоса при 1595 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям молекулы воды (рис. 1). Связь M–O в области $510-470\text{ см}^{-1}$ дает малоинтенсивные полосы поглощения. В спектрах материалов, содержащих SiO_2 , выделяются полосы при 1630 и 3470 см^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям связи O–H силанольных групп (Si–OH) и полосы при $1060-1220$ и 960 см^{-1} , отвечающие колебаниям связей Si–O–Si и Si–O в изолированной группе Si–OH.

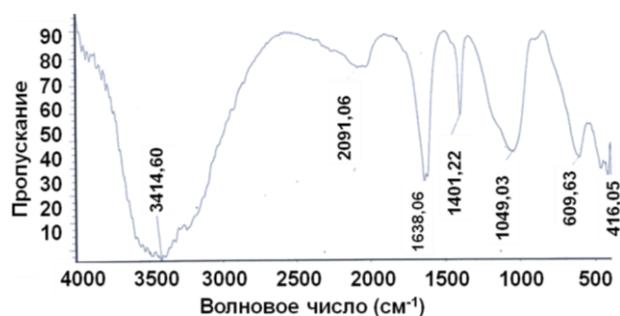


Рис. 1. ИК спектр твердого образца (таблетки с KBr) СОГ магния, алюминия с SiO_2

Fig. 1. IR spectrum of solid sample (tablet of KBr) of co-precipitated hydroxides of Mg, Al containing SiO_2

Результаты лазерной дифракции (рис. 2) позволили провести анализ влияния модификации на размеры частиц полученных материалов. Введение Cr(III) и SiO_2 в структуру совместно осажденных $Mg(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ приводит к уменьшению размеров частиц. Самым узким распределением характеризуется сорбент на основе совместно осажденных гидроксидов магния и алюминия с включением SiO_2 . Таким образом, использование золь-гель подхода позволяет получить сорбенты, характеризующиеся более высокой степенью дисперсности.

Изучение адсорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} на синтезированных материалах проводили в статическом режиме. В случае Pb^{2+} полученные изотермы адсорбции (рис. 3), согласно классификации Гильса, относятся к классу L-изотерм. Наибольшей сорбционной способностью обладает неорганический сорбент, полученный на основе совместно осажденных гидроксидов магния и алюми-

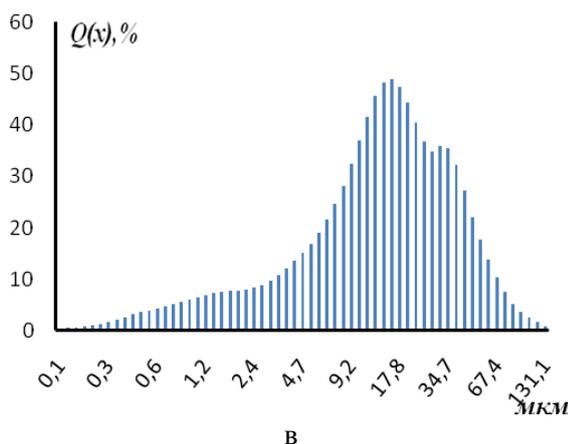
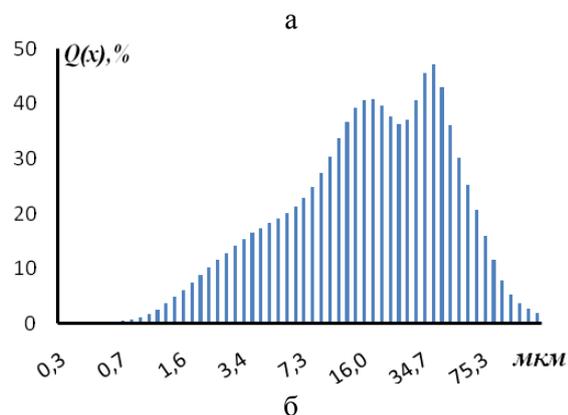
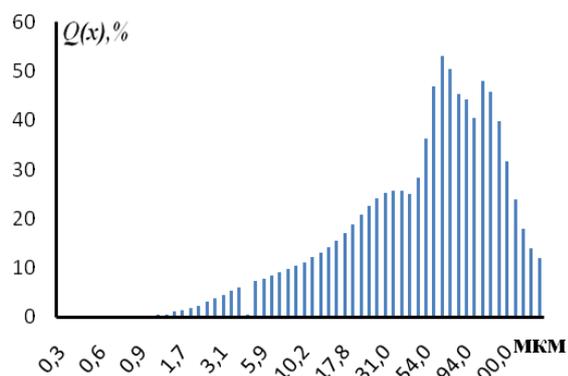


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц по размерам: СОГ магния и алюминия (а), СОГ магния, алюминия и хрома (б), СОГ магния и алюминия с включением SiO₂ (в)

Fig. 2. Particle size distribution: co-precipitated hydroxides of Mg and Al (a), co-precipitated hydroxides Mg, Al and of Cr (б), co-precipitated hydroxides Mg and Al containing SiO₂ (в)

ния. Таким образом, их модификация оксидом кремния и гидроксидом хрома снижает сорбционную способность. Из экспериментальных изотерм адсорбции Cu²⁺ (табл. 1 и 2) следует, что модификация материалов оксидом кремния и гидроксидом хрома увеличивает их адсорбционную способность по отношению к данным ионам.

Адсорбцию различных веществ, в том числе ионогенных соединений на пористых сорбентах, описывают с позиции теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Уравнение ТОЗМ для адсорбции из растворов имеет вид:

$$\ln\left(\frac{A}{A_{\infty}}\right) = -\left[\frac{RT \cdot \ln(c_s/c)}{E_{ef}}\right]^n,$$

где A – равновесная концентрация распределяемого вещества в адсорбционной фазе, A_{∞} – предельная концентрация сорбата в адсорбционной фазе, c – равновесная концентрация распределяемого вещества в объемной фазе, c_s – растворимость сорбата, E_{ef} – характеристическая энергия адсорбции, n – целое число, преимущественно 1, 2, 3.

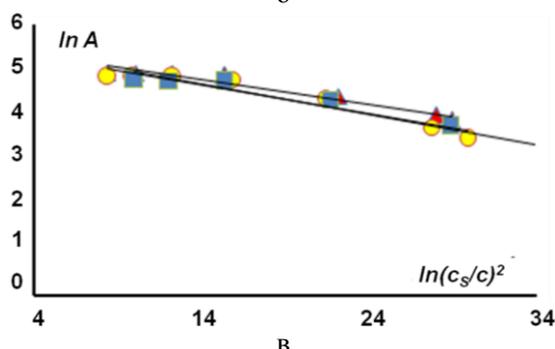
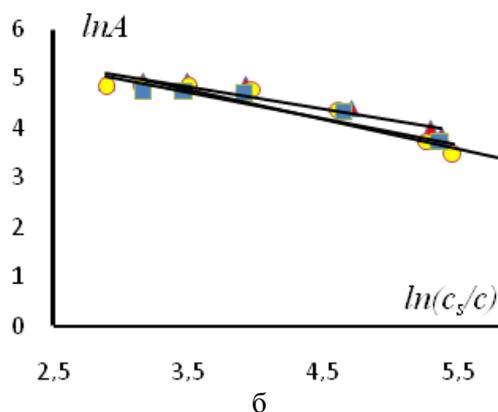
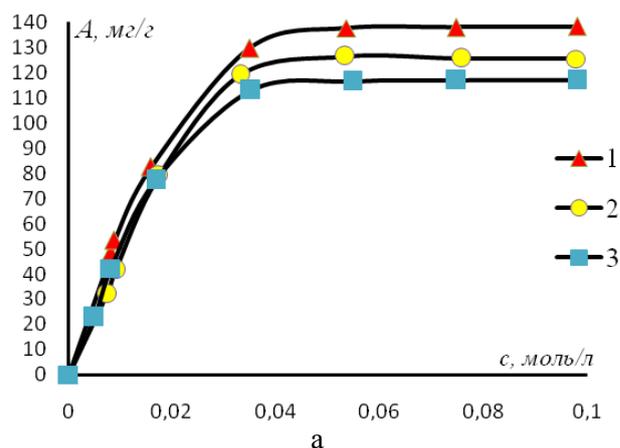


Рис. 3. Изотермы адсорбции (а) Pb²⁺ из водного раствора при pH 5.6–5.9 и их линейные зависимости в рамках ТОЗМ (б, в): 1 – СОГ магния и алюминия; 2 – СОГ магния, хрома и алюминия; 3 – СОГ магния, алюминия с SiO₂.

Fig. 3. Adsorption isotherms (a) for Pb²⁺ from water solution (pH 5.6–5.9) and their linear dependences in the frame of TVFM (б, в): 1 – co-precipitated hydroxides of Mg and Al, 2 – co-precipitated hydroxides of Mg, Al and Cr, 3 – co-precipitated hydroxides of Mg, Al containing SiO₂

Таблица 1

Рассчитанные параметры изотерм для Pb^{2+} с использованием модели ТОЗМ при $n = 1$ и $n = 2$ соответственно
Table 1. Calculated parameters of isotherms for Pb^{2+} using TVFM model at $n = 1$ and $n = 2$ respectively

Тип сорбента	E_f , кДж/моль	$\ln A_\infty$	RT/E_f	R^2
Модель ТОЗМ ($n=1$)				
$SiO_2+MgAl(OH)_n$	4.16	6.86	0.594	0.905
$CrMgAl(OH)_n$	4.65	6.60	0.532	0.869
$MgAl(OH)_n$	5.60	6.38	0.442	0.907
Модель ТОЗМ ($n=2$)				
$SiO_2+MgAl(OH)_n$	9.48	5.61	0.258	0.946
$CrMgAl(OH)_n$	9.70	5.57	0.252	0.936
$MgAl(OH)_n$	10.65	5.52	0.230	0.944

Таблица 2

Рассчитанные параметры изотерм для Cu^{2+} с использованием модели ТОЗМ при $n = 1$ и $n = 2$ соответственно
Table 2. Calculated parameters of isotherms for Cu^{2+} using TVFM model at $n = 1$ and $n = 2$, respectively

Тип сорбента	E_f , кДж/моль	$\ln A_\infty$	RT/E_f	R^2
Модель ТОЗМ ($n=1$)				
$SiO_2+MgAl(OH)_n$	7.10	4.937	0.349	0.848
$CrMgAl(OH)_n$	6.88	4.690	0.360	0.913
$MgAl(OH)_n$	7.53	4.651	0.329	0.903
Модель ТОЗМ ($n=2$)				
$SiO_2+MgAl(OH)_n$	9.62	4.346	0.254	0.903
$CrMgAl(OH)_n$	9.41	4.062	0.260	0.946
$MgAl(OH)_n$	9.20	4.009	0.266	0.948

Экспериментальные изотермы сорбции были обработаны в рамках модели сорбции ТОЗМ, полученные параметры представлены в табл. 1 и 2. Из линеаризации полученных экспериментальных точек в рамках модели ТОЗМ при $n=1$ и $n=2$ установлено, что для всех типов сорбентов экспериментальные точки лучше всего описываются уравнением ТОЗМ при $n=2$. Хотя из значений квадратов коэффициентов корреляции (R^2) сложно полностью утверждать о применимости данного уравнения ТОЗМ при $n=2$. Известно, что в современных подходах к ТОЗМ допускается использование дробных коэффициентов n , что свидетельствует о том, что синтезированные материалы являются микропористыми сорбентами со сложной бимодальной структурой. Из полученных параметров при линеаризации изотерм сорбции видно, что значения предельной сорбции ионов металлов, которые получают при потенцировании $\ln A_\infty$, завышены. Мы предполагаем, что причины сильно завышенной величины предельной адсорбции по ТОЗМ связаны с ионообменным механизмом сорбции ионов тяжелых металлов микропористыми сорбентами на основе совместно осажденных гидроксидов металлов.

Из имеющихся литературных данных в табл. 3 представлены значения адсорбционной емкости различных сорбентов, используемых для

очистки от ионов тяжелых металлов. Из представленных значений сорбционной емкости для ионов меди и свинца следует, что синтезированные в данной работе неорганические сорбенты, полученные на основе совместного осаждения ионов металлов и золь-гель метода, являются перспективными и показывают возможность их применения в качестве эффективных сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Таблица 3

Экспериментальные значения адсорбционной емкости различных сорбентов для Pb^{2+} и Cu^{2+}
Table 3. Experimental values of adsorption capacity of various adsorbents for Pb^{2+} and Cu^{2+}

Сорбент	Сорбат	Адсорбционная емкость, мг/г
Тиол-модифицированный МСМ-41 мезопористый кремнезем	Cu^{2+}	38.10 [1]
	Pb^{2+}	110.57 [1]
Обычный кремнезем	Cu^{2+}	21.21 [10]
Гуанидин-модифицированный кремнезем	Cu^{2+}	99.84 [10]
	Pb^{2+}	90.01 [11]
СОГ магния и алюминия	Pb^{2+}	138.03
	Cu^{2+}	36.09
СОГ магния, хрома и алюминия	Pb^{2+}	125.01
	Cu^{2+}	38.76
СОГ магния, алюминия с SiO_2	Pb^{2+}	116.93
	Cu^{2+}	51.72

ЛИТЕРАТУРА

- Shengju W., Fengting L., Ran X. // J. Nanopart. Res. 2010. V. 12. P. 2111.
- Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Шабанов А.С. // Экология и промышленность. 2007. Т. 5. С. 53 – 55; Marchenko L.A., Bokovikova T.N., Shabanov A.S. // Ekologia i promyshlennost. 2007. V. 5. P. 53 – 55 (in Russian).
- Боковикова Т.Н., Новоселецкая О.В., Полуляхова Н.Н. // Изв. вузов: Техн. Науки. 2005. Т. 1. С. 54 – 63; Bokovikova T.N., Novoseletskaia O.V., Polulyakhova N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved.: Tekhn. Nauki. 2005. V. 1. P. 54 – 63 (in Russian).
- Шерстова В.В., Шкода Н.Г. // Сов. Наук. Техн.. 2005. № 5. С. 43 – 47; Sherstova V.V., Shkoda N.G. // Sov. Nauk. Tekhn. 2005. N 5. P. 43 – 47 (in Russian).
- Xu Y., Axe L. // J. Coll. Inter. Sci., 2005. V. 11. P. 282.
- Polroniczak P., Kowalak S. // J. Porous Mater. 2001. V. 18. P. 703.
- Zelinski B. J., Uhlmann D.R. // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45. P. 1069 – 1090.
- Liu D., Lei J. H., Guo L. P., Du X. D., Zeng K. // Micro and Mesopor. Mater., 2009. N 117. P. 67.
- Ефремова Н.А., Ольшанская Л.Н., Тигоренко О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 127; Efremova N.A., Ol'shanskaya L.N., Titorenko O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. T. 56. N 4. P. 127 (in Russian).
- Timin A.S., Rumyantsev E.V. // Res. Chem. Intermed. 2013. doi:10.1007/s11164-013-1361-3.
- Nwabanne J.T., Igbokwe P.K. // Inter. Eng. Res. And Appl. 2012. V. 2. P. 1830.

А.Е. Леснов*, О.С. Кудряшова**, Л.Г. Ризванова**

ИОННАЯ ФЛОТАЦИЯ НЕКОТОРЫХ МНОГОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ОКСИФОСОМ Б

(*Институт технической химии УрО РАН,

**Пермский государственный национальный исследовательский университет)

e-mail: lesnov_ae@mail.ru

Изучена ионная флотация промышленно выпускаемым анионогенным поверхностно-активным веществом – оксифосом Б (бис-(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия) ряда многозарядных катионов металлов. Определены оптимальные условия флотации ионов редкоземельных металлов.

Ключевые слова: ионная флотация, оксифос Б, редкоземельные элементы

Среди реагентов, используемых в ионной флотации, широкое распространение получили анионогенные ПАВ – алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилкарбоксилаты [1]. Особо следует отметить использование в качестве флотореагентов калиевых мыл диалкилфосфиновых кислот, которые являются типичными анионными ПАВ и обладают способностью к комплексообразованию. Эти соединения предложены для флотационного выделения из растворов ионов урана (VI) [2], тория [3], индия [4].

Близким структурным аналогом диалкилфосфиновых кислот является промышленно выпускаемое ПАВ – оксифос Б (ТУ 2484-344-05763441-2001) $[(C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m)_2POOK$, где $n=8-10$, $m=6$ (бис-(алкилполиоксиэтилен) фосфат калия). Преимуществом оксифоса-Б, в сравнении с диалкилфосфиновыми кислотами, будет его меньшая токсичность (IV класс опасности) и стоимость [5]. Кроме этого, оксифос Б нашел применение для извлечения некоторых ионов металлов и органических соединений в экстракционных системах без органического растворителя [6-9].

Опыты по флотации проводили при температуре $(20 \pm 2)^\circ C$ на лабораторной установке, представляющей собой стеклянную колонну высотой 55 см и диаметром 4,5 см. Диспергатором воздуха служил стеклянный фильтр Шотта с пористостью 40. Скорость подачи воздуха 2 мл/с. Время флотации 5-20 мин. Перед флотацией в мерную колбу на 250 мл помещали 5–10 мл раствора соли металла, добавляли ~150 мл дистиллированной воды, растворами NaOH, NH_3 или HCl регулировали pH, добавляли 5–10 мл 5% раствора оксифоса Б, доводили объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивали 1-2 мин. Приготовленный раствор переносили во флотоустановку с заранее включенной подачей воздуха и флотировали. После проведения флотации отбирали аликвотную часть очищенного рас-

твора, проводили измерение pH и определение остаточного содержания металлов методом комплексонометрического титрования.

В работе использовали 0,1 моль/л растворы сульфатов Cu(II), Ni(II), Sc(III), In(III), Mn(II), Zr(IV), Tl(III), хлоридов Co(II), Fe(III), Hf(IV), нитратов Bi(III), La(III), Eu(III). Требуемые значения pH устанавливали с помощью неорганических кислот (HCl, H_2SO_4) и оснований (NH_3 , NaOH) до прибавления к ним осадителя – оксифоса Б.

С целью предварительной оценки условий флотации определена полнота осаждения ионов металлов в зависимости от pH в присутствии оксифоса Б. Для этого к 1 мл 0,1 М раствора соли металла прибавляли 5-10 мл воды, создавали необходимое значение pH, вводили 1,2 мл раствора оксифоса Б с концентрацией 50% и доводили общий объем до 20 мл. Визуально фиксировали наличие и цвет осадка, появление второй жидкой фазы, мутность и цвет раствора. При наличии осадка раствор фильтровали через складчатый фильтр и измеряли pH. Условия, при которых наблюдались наибольшие степени осаждения катионов металлов оксифосом Б, использованы для проведения флотации.

В сильноокислых растворах при pH 0,3–0,9 наблюдалось появление новой жидкой фазы.

Гидроксид меди (II) количественно осаждается при добавлении NaOH, однако степень его флотации оксифосом Б не превышает 50%.

В кислых средах после добавления оксифоса Б к раствору соли кобальта или никеля наблюдалось помутнение раствора. В зависимости от природы щелочного реагента кобальт (II) и никель (II) давали осадки разного цвета: в присутствии аммиака – голубоватого или белого цвета, гидроксида натрия – желто-коричневого или светло-зеленого цвета, соответственно, для кобальта и никеля. Степень осаждения никеля из щелочных растворов находится в интервале 44–83% из рас-

творам аммиака и 90–92% – из раствора гидроксида натрия. Полученные осадки кобальта при флотации в пену не переходят. Кроме этого, присутствие в растворе оксифоса Б препятствовало комплексонометрическому определению кобальта (II).

Добавление оксифоса Б в слабокислый раствор $MnSO_4$ вызывало появление осадка белого цвета, однако количественного осаждения добиться не удалось. В щелочных средах ($pH > 9,7$) ионы марганца практически количественно осаждаются в виде осадка темно-коричневого цвета, который при флотации в пену не переходит, остается на дне флотационной колонки.

При добавлении оксифоса Б к раствору железа (III) при pH 2,3 и 4,1 образуется мутный белый раствор. Спустя 15 мин флотации мутность раствора не уменьшалась, а проведенные исследования показали, что степень флотационного выделения железа (III) не превышает 17%. Из нейтральных и щелочных растворов желез(III) осаждается в виде гидроксида. При pH 9,8 образовавшийся коричневый осадок не флотировался, а оседал на фильтре.

После добавления оксифоса Б в раствор соли индия (III) с различным значением pH визуально фиксировалось появление осадка белого цвета. При $pH > 9,9$ степень осаждения достигла 100%. В кислых растворах (pH 0,6–2,7) степень осаждения составила 70–85%. Оксифос Б в качестве флотореагента ионов индия (III) малоэффективен, степень флотационного извлечения ионов индия (III) оксифосом Б при различных pH и количествах ПАВ не превышает 30%.

Количественное осаждение висмута (III) наблюдается при значениях $pH > 1,7$. Максимально достигнутая степень извлечения висмута флотацией с оксифосом Б при pH 2 в течение 20 мин составила 73%.

В присутствии оксифоса Б цирконий (IV) и гафний (IV) практически количественно осаждаются во всем изученном интервале pH от 1 до 12. При этом выпадают белые липкие осадки, трудно растворимые в HCl . Их флотация без добавления кислот или щелочей не превышает 55% у циркония (время флотации 15 мин, pH 1,2) и 38% у гафния (время флотации 20 мин, pH 0,9). Во время флотации происходит закупорка пор фильтра Шотта образовавшимся осадком. Эффективность флотации, в зависимости от кислотности раствора, не изучена.

Аналогичная картина наблюдается у скандия (III). Осадок белого цвета выпадает во всем интервале pH . Присутствие оксифоса Б в растворе препятствовало комплексонометрическому определению скандия. Флотация скандия не изучена.

Таллий (III) при $pH > 3$ осаждается из растворов в виде гидроксида коричневого цвета. Степень осаждения $> 90\%$. При флотации этот осадок в пену не переходит. В растворах с $pH < 1$ добавление оксифоса Б приводило к появлению белой мути и новой непрозрачной жидкой фазы. Флотационное извлечение таллия (III) наблюдается в очень узком интервале pH 1,4–1,6. Степень извлечения достигает 97%, время флотации 20 мин.

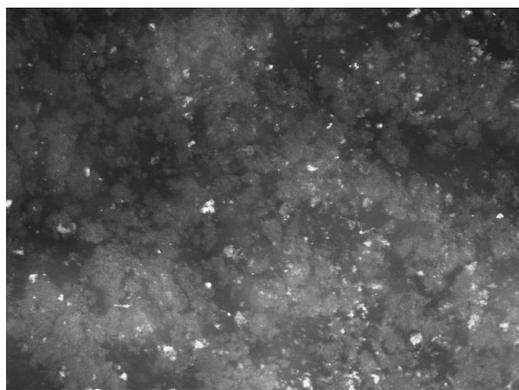
Оксифос Б осаждает ионы лантана и европия (III) из растворов в широком интервале pH от 0,4 до 13. На кривой осаждения наблюдается 2 максимума, при pH 0,5–2 и 10,5–11,5. Однако степень осаждения лантана не превышает 90%, европия – 84%. По-видимому, образуются химические соединения с оксифосом Б. При $pH \sim 11$ степень флотационного извлечения европия (III) достигала 96%. Другие флотационные характеристики для этого элемента не исследованы.

Степень флотационного извлечения лантана из кислых растворов не превышает 20%. В щелочной среде, созданной раствором NH_3 , образуется белый хлопьевидный осадок, который в течение 15 мин при исходных 0,05 моль/л концентрациях оксифоса Б и La^{3+} полностью переходит в пену в интервале pH от 9,5 до 11,0.

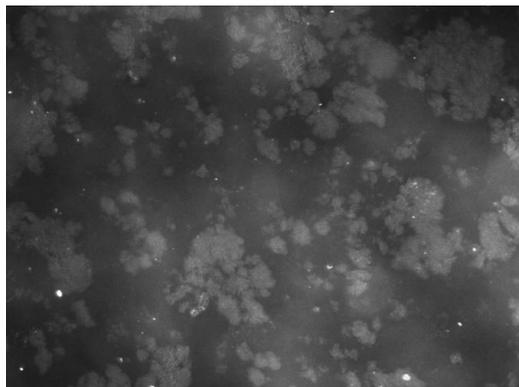
Исследовано влияние соотношения [ПАВ] : [M] ($C_{La^{3+}}=0,005$ моль/л) на степень флотационного выделения ионов $La(III)$ при pH 10,0, соответствующему максимальной степени извлечения. Количественная флотация происходит в течение 15 мин при соотношениях [ПАВ] : [M] от 0,4:1 до 1:1. Дальнейшее возрастание этой величины приводит к уменьшению степени флотационного выделения ионов $La(III)$. Возможно, это связано с тем, что в щелочной среде пенообразующая способность оксифоса Б увеличивается, и поэтому при проведении эксперимента приходилось уменьшать скорость подачи воздуха. При соотношении [ПАВ] : [M], равном 4 и 5, весь объем флотированной жидкости переходит в пену.

В оптимальных условиях, подобранных для флотации $La(III)$: соотношение [ПАВ] : [M]=1:2; время флотации 15 мин, изучено извлечение других редкоземельных элементов: Tb(III), Yb(III), Gd(III) при pH 9,4–10,9, созданной раствором NH_3 . Образовавшийся белый осадок соединений всех трех металлов при флотации полностью переходит в пену. Процесс флотации Er(III) и Ce(III) изучен во всем интервале pH .

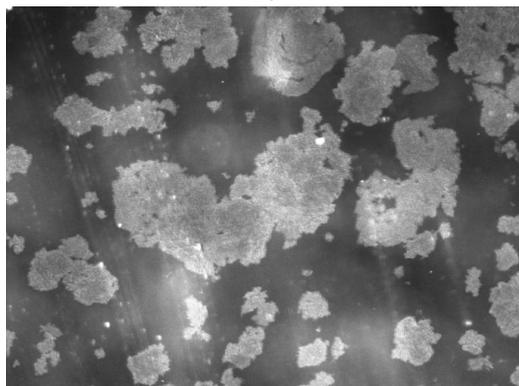
При добавлении ПАВ к раствору эрбия (III) в кислой среде, созданной раствором H_2SO_4 , выпадает белый осадок и флотационная жидкость мутнеет. После флотации осадок остается в растворе, а мутность не исчезает. При pH 9,65–11,03,



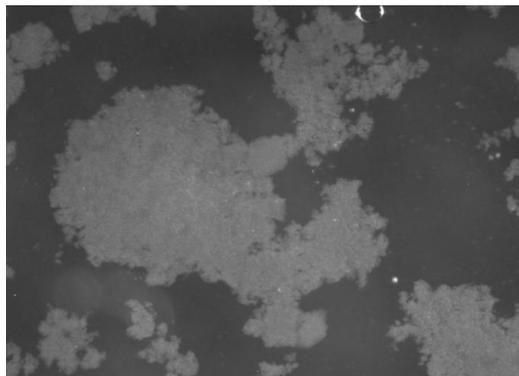
1a



1б



2a



2б

Рис. Структура осадков церия (III) (1) и гадолиния (2). Среда: NH_3 (а) – отдельные частицы осадка, NH_3 + оксифос Б (б) – агломераты

Fig. Precipitation structure of cerium (III) (1) and gadolinium (2). Medium: NH_3 (a) – the separate particles of sediment, NH_3 + oksifos B (б) – agglomerates

созданном раствором NH_3 , степень флотационного выделения ионов эрбия(III) количественная. В щелочной среде, созданной раствором NaOH , образуется белый осадок, который после флотации остается в растворе.

В кислой среде при добавлении ПАВ к раствору церия(III) образуется мутный раствор. После флотации мутность раствора уменьшается. Степень извлечения не превышает 20,7%. В щелочной среде, созданной раствором NH_3 , образуется хлопьевидный осадок грязно-розового оттенка, который полностью переходит в пену.

Установлено влияние оксифоса Б на структуру полученных осадков с помощью микроскопа марки Studar HB3101 при десятикратном увеличении. Наблюдались осадки двух типов: отдельные частицы и агломераты. На рисунке приведены микрофотографии осадков соединений церия и гадолиния. Полученные результаты, в зависимости от реагента-средообразователя (растворы NaOH или NH_3), представлены в таблице.

Таблица

Структура осадков до и после введения оксифоса Б в присутствии и отсутствии NH_3 и NaOH

Table. Precipitation structure before and after the introduction of oksifos B in the presence or absence of NH_3 and NaOH

Металл	Реагент – осадитель			
	NH_3	NH_3 + ПАВ	NaOH	NaOH + ПАВ
Cu(II)	отдельные частицы	агломераты	отдельные частицы	агломераты
Ni(II)	раствор	раствор	агломераты	агломераты
Co(II)	отдельные частицы	отдельные частицы	отдельные частицы	отдельные частицы
Bi(III)	отдельные частицы	агломераты	отдельные частицы	отдельные частицы
Fe(III)	агломераты	агломераты	отдельные частицы	отдельные частицы
Mn(II)	отдельные частицы	отдельные частицы	отдельные частицы	агломераты
In(III)	отдельные частицы	агломераты	отдельные частицы	отдельные частицы
Tl(III)	отдельные частицы	отдельные частицы	отдельные частицы	отдельные частицы
La(III)	отдельные частицы	агломераты	отдельные частицы	отдельные частицы
Er(III)	отдельные частицы	агломераты	отдельные частицы	отдельные частицы
Ce(III)	отдельные частицы	агломераты	отдельные частицы	отдельные частицы
Gd(III)	отдельные частицы	агломераты	отдельные частицы	отдельные частицы
Tb(III)	отдельные частицы	агломераты	отдельные частицы	отдельные частицы
Yb(III)	отдельные частицы	агломераты	отдельные частицы	отдельные частицы

Сравнение типа осадка с его способностью флотироваться показало, что агломераты, образующиеся при введении ПАВ, флотируются частично, либо полностью. Осадки, не образующие агломератов при введении ПАВ, не флотируются.

Экстракционно-фотометрическим методом, основанным на образовании в щелочной среде ионных ассоциатов анионных ПАВ с метиленовым синим [10], определено остаточное содержание оксифоса Б после флотации. Оптическая плотность измерялась на спектрофотометре ЮНИКО 1201 при длине волны 650 нм в кювете 3 см. Остаточное содержание оксифоса Б после флотации в течение 15 мин составляет 18,2 мг/л.

Таким образом, оксифос Б пригоден для процессов ионной флотации. Он показал достаточно высокую избирательность по отношению к таллию(III) и ионам РЗЭ. К преимуществам оксифоса Б можно отнести его относительно низкую токсичность и стоимость. К недостаткам оксифоса Б, как флотореагента, следует отнести очень высокое пенообразование в сильно щелочных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радусhev A.B., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. // Цветные металлы. 2005. № 9. С. 34-37; Radushev A.V., Chekanova L.G., Chernova G.V. // Tsvetnye metally. 2005. N 9. P. 34-37 (in Russian).
2. Скрылев Л.Д., Нилова О.В., Меньчук В.В. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 5. С. 1039-1043; Skrylev L.D., Nilova O.V., Menchuk V.V. // Journal of Applied Chemistry of the USSR. 1991. V. 64. N 5. P. 937-941.
3. Скрылев Л.Д., Нилова О.В., Меньчук В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. Вып. 12. С. 67-71; Skrylev L.D., Nilova O.V., Menchuk V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1991. V. 34. N 12. P. 67-71 (in Russian).
4. Скрылев Л.Д., Нилова О.В., Меньчук В.В., Фельдман С.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып. 10. С. 68-72; Skrylev L.D., Nilova O.V., Menchuk V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1990. V. 33. N 10. P. 68-72 (in Russian).
5. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно активные вещества: справочник. Л.: Химия. 1979. 376 с; Abramzon A.A., Bocharov V.V., Gaevoiy G.M. Surfactants: Handbook. L.: Khimiya. 1979. 376 p (in Russian).
6. Леснов А.Е., Денисова С.А., Кудряшова О.С., Чепкасова А.В., Катаева Е.Ю., Мохнаткина Н.Н. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 8. С. 1379-1382; Lesnov A.E., Denisova S.A., Kudryashova O.S., Chepkasova A.V., Kataeva E.Yu., Mokhnatkina N.N. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. V. 83. N 8. P. 1485-1488.
7. Кудряшова О.С., Мохнаткина Н.Н., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1712-1714; Kudryashova O.S., Mokhnatkina N.N., Lesnov A.E., Denisova S.A. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2010. V. 55. N 10. P. 1617-1619.
8. Кудряшова О.С., Останина Н.Н., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Вестник Перм. ун-та. Серия Химия. 2013. Вып. 2. № 10. С. 9-15; Kudryashova O.S., Ostanina N.N., Lesnov A.E., Denisova S.A. // Vestnik Permskogo Universiteta. 2013. V. 2. N 10. P. 9-15 (in Russian).
9. Денисова С.А., Останина Н.Н., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 5. С. 475-478; Denisova S.A., Ostanina N.N., Lesnov A.E., Kudryashova O.S. // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya. 2013. V. 21. N 5. P. 475-478 (in Russian).
10. ГОСТ Р 51211-98. Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ; GOST R 51211-98. Potable water. Methods of determining the content of surfactants (in Russian).

А.В. Дунаев, С.А. Пивоваренок, Д.Б. Мурин

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ СМЕСЕЙ ХЛОРОВОДОРОД - АРГОН, - ХЛОР, - ВОДОРОД С АРСЕНИДОМ ГАЛЛИЯ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail:dunaev-80@mail.ru, sap@isuct.ru, dim86@mail.ru

Проведено исследование плазмохимического травления GaAs в смесях HCl-Ar, HCl-Cl₂ и HCl-H₂ в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Показано, что скорость травления GaAs при разбавлении HCl аргоном и водородом уменьшается быстрее, чем концентрация атомов хлора. В смесях HCl-Cl₂ скорость травления проходит через максимум при содержании хлора порядка 75%. На возрастающем участке кривой скорость травления пропорциональна потоку атомов хлора, а после прохождения максимума лимитирующей стадией становится десорбция продуктов травления под действием ионной бомбардировки.

Ключевые слова: плазма, излучение, травление, концентрация, хлористый водород, аргон, хлор, водород

ВВЕДЕНИЕ

Плазма разрядов в смесях хлористого водорода с различными газами находит применение при проведении процессов плазмохимического травления ряда полупроводников, в частности соединений типа A^{III}B^V [1,2]. При диссоциации молекул хлористого водорода в разряде в качестве первичных продуктов образуются атомы водорода и хлора, а во вторичных процессах – молекулы хлора и водорода [3,4]. Основными реагирующими частицами в такой плазме являются атомы хлора, вклад атомов водорода связан, в основном, с восстановлением поверхностных оксидов [5].

С точки зрения технологии, большой интерес вызывает применение для травления смесей активного газа с инертными и молекулярными газами. Использование бинарных плазмообразующих смесей способно приводить к увеличению скорости процесса [6], снизить расход газа – реагента без существенного уменьшения скорости травления, а также уменьшить выброс токсичных веществ в атмосферу. Скорость процесса травления пропорциональна концентрации активных частиц и их потоку на поверхность обрабатываемого материала [7,8]. Целью данной работы являлось исследование особенностей плазмохимического травления GaAs в смесях HCl-Ar, HCl-Cl₂ и HCl-H₂ в условиях тлеющего разряда постоянного тока.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального исследования взаимодействия плазмы HCl и его смесей с молекулярными и инертными газами с GaAs в условиях тлеющего разряда постоянного тока использо-

вался цилиндрический проточный плазмохимический реактор (внутренний диаметр $d=3.4$ см, длина зоны разряда $l=40$ см). Исследования проводились при токах $i_p=10-60$ мА и давлении плазмообразующего газа $p=100$ Па. Для получения HCl был использован химический метод, основанный на реакции между хлористым натрием и серной кислотой [9]. В качестве компонента газовой смеси в работе использовались аргон, водород и хлор. Аргон набирали из баллонов с маркой "чистый" (МРТУ 51-77-66), содержание основного газа не менее 99.985%. Для получения водорода использовался метод, в основе которого лежит химическая реакция между Zn и HCl, реакция проводилась в аппарате Киппа [9]. Хлор получали термическим разложением хлорной меди в вакууме [9]. Чистота газов предварительно контролировалась по спектрам излучения разряда, измерение давления газа проводили U-образным масляным манометром. Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты полированных пластин GaAs (толщина 400 мкм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены экспериментальные данные зависимости скорости травления арсенида галлия в смеси хлороводорода с аргоном от начального состава смеси, полученные методом гравиметрии. Первое, что следует отметить – это отсутствие увеличения скорости травления при разбавлении хлористого водорода аргоном, в отличие от плазмы Cl₂-Ar, где даже небольшие добавки аргона существенно увеличивали скорость взаимодействия [10]. В нашем случае скорость травления арсенида галлия монотонно уменьша-

ется с ростом содержания аргона в смеси (например, с 3.9 в чистом HCl до $0.38 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в смеси 20% HCl – 80% Ar при $i_p = 60 \text{ мА}$). Как и в плазме чистого хлороводорода, процесс во всем диапазоне исследованных условий протекает стационарно с довольно эффективной газификацией продуктов взаимодействия – по окончанию процесса обработки они не фиксируются ни визуально, ни гравиметрически (по прибыли массы образца, в результате переосаждения продуктов травления на поверхность). Скорость травления (рис. 1) уменьшается с увеличением концентрации аргона в смеси быстрее, чем концентрация атомов хлора. Возможно, это связано с уменьшением вероятности протекания процесса из-за увеличения вклада десорбции с поверхности образца атомов хлора под действием бомбардировки поверхности ионами аргона.

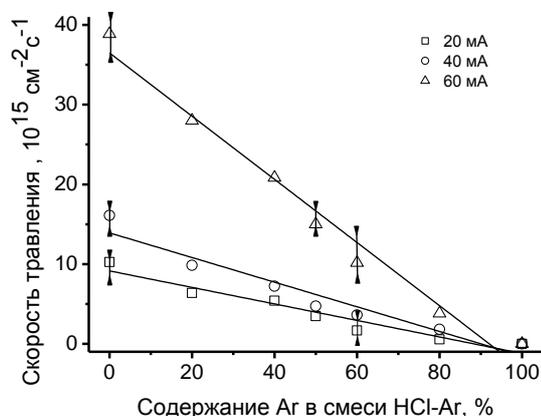


Рис. 1. Зависимости скорости травления GaAs в смеси HCl-Ar от начального состава

Fig. 1. GaAs etching rate dependence on initial composition in a mixture of HCl-Ar

Данные по влиянию состава смеси хлористый водород – аргон и тока разряда на скорость плазмохимического травления арсенида галлия сведены в таблице 1. Из рис. 1 и табл. 1 можно видеть, что рост тока разряда при любом фиксированном составе смеси приводит к нелинейному росту скорости травления, который является более быстрым в области высоких i_p (например, в 2 раза при $i_p = 20\text{--}40 \text{ мА}$ и в 3 раза при $i_p = 40\text{--}60 \text{ мА}$ в чистом HCl). Величина потока атомов хлора Γ_{Cl} при этом возрастает по закону, близкому к прямой пропорциональности. Такой эффект нелинейного роста скорости травления, вероятнее всего, связан с ростом вероятности взаимодействия из-за увеличения температуры образца в реакторе: при варьировании i_p от 20 – 40 мА температура стенки реактора возрастает в диапазоне 317–351 К в плазме чистого HCl и 313 – 338 К – в смеси 50% HCl + 50% Ar.

Таблица 1

Скорости плазменного травления арсенида галлия в смеси HCl-Ar в зависимости от состава и тока разряда Table 1. Etching rates of the gallium arsenide in HCl-Ar mixture depending on the composition and the discharge current

Доля Ar	0	20	40	60	80
$j = 20 \text{ мА}$					
$R_E, 10^{16}, \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	1,03	0,64	0,54	0,17	0,06
$R_E, \text{ нм/с}$	4,4	2,7	2,3	0,7	0,2
$j = 40 \text{ мА}$					
$R_E, 10^{16}, \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	1,61	0,99	0,72	0,36	0,18
$R_E, \text{ нм/с}$	6,9	4,2	3,1	1,5	0,8
$j = 60 \text{ мА}$					
$R_E, 10^{16}, \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	3,89	2,80	2,08	1,02	0,38
$R_E, \text{ нм/с}$	13,8	11,6	8,6	4,3	1,6

Полученные гравиметрические данные для смеси HCl-Cl₂ и экспериментальные данные по скоростям травления GaAs в смеси хлороводорода с хлором в зависимости от начального состава смеси представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что, в отличие от плазмы HCl-Ar, во всем исследованном диапазоне токов разряда зависимость скорости травления арсенида галлия от содержания хлора в смеси немонотонна и имеет максимум в районе 70–80% добавки Cl₂. Величина скорости травления в этом максимуме (например, $8,36 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при $i_p = 40 \text{ мА}$) превышает значения, наблюдаемые в плазме чистого хлороводорода в 5 раз и в 2 раза – в плазме чистого хлора [8].

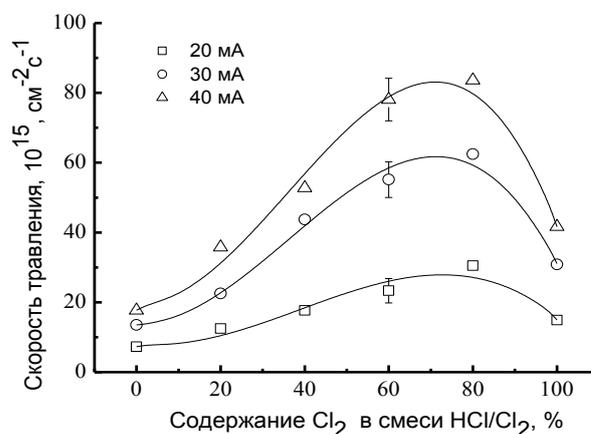


Рис. 2. Зависимости скорости травления GaAs в смеси HCl-Cl₂ от начального состава

Fig. 2. GaAs etching rate dependence on initial composition in a mixture of HCl-Cl₂

Нужно отметить, что изменение скорости травления GaAs в плазме смеси HCl – Cl₂ полностью коррелирует с изменением потока атомов хлора на поверхность образца до состава, соответствующего максимуму, после которого наблюдается резкое снижение [8]. Такое поведение может быть связано с изменением режима травления.

Первоначально, увеличение доли хлора в плазмообразующей смеси сопровождается ростом скорости хлорирования поверхности (через увеличение Γ_{Cl} и в предположении о постоянстве вероятности взаимодействия), но снижением скорости ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия (через снижение потока положительных ионов Γ_+) по результатам моделирования плазмы смеси [11]. Это приводит к росту степени заполнения поверхностных активных центров продуктами реакции. При достижении некоторого критического значения степени заполнения активных центров травления (по данным работ [12, 13] ~ 0.8) лимитирующей стадией процесса становится ионно-стимулированная десорбция продуктов. В таком режиме поведение скорости травления соответствует изменению потока положительных ионов на стенку, то есть снижается с ростом содержания хлора в смеси при концентрации последнего более 70%. Ранее отмечалось [8], что при травлении в плазме чистого HCl изменение степени заполнения поверхности продуктами взаимодействия может изменить режим (а, следовательно, и лимитирующую стадию) травления.

Данные по влиянию состава смеси хлористый водород – водород и тока разряда на скорость плазмохимического травления арсенида галлия сведены в табл. 2.

Таблица 2

Скорости плазменного травления арсенида галлия в смеси HCl-Cl₂ в зависимости от состава и тока разряда

Table 2. Etching rates of the gallium arsenide in HCl-Cl₂ mixture depending on the composition and the discharge current

Доля Cl ₂	0	20	40	60	80	100
j = 20 мА						
R _E , 10 ¹⁶ см ⁻² с ⁻¹	0,73	1,25	1,77	2,33	3,05	1,49
R _E , нм/с	3,1	5,3	7,6	9,9	13,0	6,4
j = 30 мА						
R _E , 10 ¹⁶ см ⁻² с ⁻¹	1,35	2,26	4,37	5,52	6,24	4,16
R _E , нм/с	5,8	9,6	18,6	23,6	26,7	13,2
j = 40 мА						
R _E , 10 ¹⁶ см ⁻² с ⁻¹	1,77	3,57	5,27	7,81	8,36	4,16
R _E , нм/с	7,6	15,2	22,5	33,4	35,7	17,8

На рис. 3 представлены экспериментальные данные по влиянию состава смеси хлористый водород – водород на скорость травления арсенида галлия. Данные по влиянию состава смеси хлористый водород – водород и тока разряда на скорость плазмохимического травления арсенида галлия сведены в табл. 3.

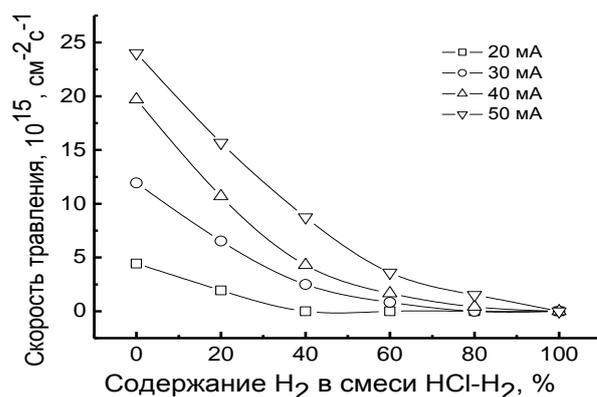


Рис. 3. Зависимости скорости травления GaAs в смеси HCl-H₂ от начального состава

Fig. 3. GaAs etching rate dependence on initial composition in a mixture of HCl-H₂

Таблица 3

Скорости плазменного травления арсенида галлия в смеси HCl-H₂ в зависимости от состава и тока разряда
Table 3. Etching rates of the gallium arsenide in HCl-H₂ mixture depending on the composition and the discharge current

Доля H ₂	0	20	40	60	80
j = 20 мА					
R _E , 10 ¹⁶ см ⁻² с ⁻¹	0,44	0,19	0	0	0
R _E , нм/с	1,9	0,8	0	0	0
j = 30 мА					
R _E , 10 ¹⁶ см ⁻² с ⁻¹	1,19	0,65	0,25	0	0
R _E , нм/с	5,1	2,8	1,1	0	0
j = 40 мА					
R _E , 10 ¹⁶ см ⁻² с ⁻¹	1,97	1,07	0,43	0,17	0
R _E , нм/с	8,4	4,6	1,8	0,7	0
j = 50 мА					
R _E , 10 ¹⁶ см ⁻² с ⁻¹	2,40	1,56	0,87	0,36	0,15
R _E , нм/с	10,2	6,7	3,7	1,5	0,65

Как уже отмечалось, скорость травления арсенида галлия в водороде очень мала [12] (в сравнении с плазмой HCl – на порядок величины ниже). Поэтому снижение скорости взаимодействия при разбавлении HCl водородом было ожидаемо. Согласно экспериментальным данным, приведенным на рис. 3 и в табл. 3, добавка каждого 20% водорода в смесь снижает скорость взаимодействия приблизительно на 50% (при $i_p = 40$ мА с $1,07 \cdot 10^{16}$ до $0,43 \cdot 10^{16}$ см⁻²с⁻¹ для смесей 80/20 и 60/40 HCl/H₂, соответственно). Это изменение, как и в случае смеси HCl/Ag, не коррелирует со степенью разбавления исходного газа. Скорость травления уменьшается быстрее с увеличением концентрации водорода в смеси, чем концентрация атомов хлора в смеси. Возможно, это

связано со значительным замедлением реакции из-за уменьшения температуры образца. Об этом свидетельствуют и данные по влиянию тока разряда на скорость травления арсенида галлия в смесях хлористого водорода с хлором. При относительно малых токах (20 мА) скорость травления близка к нулю уже при 40% водорода в смеси, а при токе разряда 50 мА травление арсенида галлия имеет место и при содержании водорода в смеси 80%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толливер Д., Новицкий Р., Хесс Д. Плазменная технология в производстве СБИС. Под ред. Айнспрука Н. и Брауна Д. пер. с англ. М.: Мир. 1987. 420 с.;
Tolliver D., Nowicki R., Hess D. Plasma technology in the production of ULSI. Ed. Aynspruk N. and Brown D. translation from English. M.: Mir. 1987. 420 p. (in Russian).
2. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М.: Энергоатомиздат. 1987. 264 с.;
Danilin B.S., Kireev V.Yu. The application of low-temperature plasma for etching and cleaning materials. M.: Energoatomizdat. 1987. 264 p. (in Russian).
3. Ефремов А.М., Светцов В.И., Балашов Д.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 3. С. 118-122;
Efremov A.M., Svetstov V.I., Balashov D.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 3. P. 118-122 (in Russian).
4. Юдина А.В., Ефремов А.М., Лемехов С.С., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 36-39;
Yudina A.V., Efremov, A.M., Lemekhov S.S., Svetstov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 36-39 (in Russian).
5. Куприяновская А.П., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. Вып. 12. С. 1440;
Kupriyanovskaya A.P., Svetstov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1983. V. 26. N 12. P. 1440 (in Russian).
6. Ефремов А.М., Смирнов А.А., Светцов В.И. // Микроэлектроника. 2010. Т. 39. № 5. С. 392-400;
Efremov A.M., Smirnov A.A., Svetstov V.I. // Mikroelektronika. 2010. V. 39. N 5. P. 392-400 (in Russian).
7. Ефремов А.М., Светцов В.И., Ситанов Д.В. // ТВТ. 2008. Т. 46. № 1. С. 15-22;
Efremov A.M., Svetstov V.I., Sitanov D.V. // TVT. 2008. V. 46. N 1. P. 15-22 (in Russian).
8. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Семенова О.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 6. С. 42-46;
Dunaev A.V., Pivovarenok S.A., Semenova O.A., Efremov A.M., Svetstov V.I. // Fizika i khimiya obrabotki materialov. 2010. N 6. P. 42-46 (in Russian).
9. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества. Изд. 4-е. М.: Химия. 1974. 408 с.;
Karyakin Y.V. Pure chemical substances. Ed. 4 th. M.: Khimiya. 1974. 408 p. (in Russian).
10. Ефремов А.М., Светцов В.И., Овчинников Н.Л. // Известия Академ. Наук. Серия физическая. 1998. Т. 62. № 10. С. 2090-2093;
Efremov A.M., Svetstov V.I., Ovchinnikov N.L. // Izvestiya AN. Ser. Fizicheskaya. 1998. V. 62. N 10. P. 2090-2093 (in Russian).
11. Ефремов А.М., Юдина А.В., Светцов В.И. // Микроэлектроника. 2011. Т. 54. № 3. С. 15-18;
Efremov A.M., Yudina A.V., Svetstov V.I. // Mikroelektronika. 2011. V. 54. N 3. P. 15-18 (in Russian).
12. Smolinsky G., Gottschö R.A., Abys M. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 6. P. 3518-3523.
13. Donnelly V.M., Flamm D.L., Tu C.W., Ibbotson D.E. // J. Electrochem.Soc. 1982. V. 129. N 1. P. 2533-2537.

УДК 621.359.3

Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин, А.В. Балмасов, К.Е. Румянцева

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ КОБАЛЬТ-НИКЕЛЬ И ЦИНК-НИКЕЛЬ ИЗ СУЛЬФАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: ruslanfelix@yandex.ru

Исследованы процессы электроосаждения сплавов кобальт – никель и цинк – никель из сульфаматно-хлоридных электролитов. Показана возможность получения доброкачественных электролитических покрытий в интервале плотностей тока от 0.5 до 5 А/дм².

Ключевые слова: электроосаждение бинарных сплавов, никель, кобальт, цинк, коррозия

ВВЕДЕНИЕ

Задача получения покрытий, имеющих высокую коррозионную стойкость в особых условиях эксплуатации, специальные магнитные ха-

рактеристики, хорошие механические свойства (высокие антифрикционные свойства, твердость и износостойкость) решается путем электролитического осаждения сплавов.

Ранее была показана [1-27] возможность использования ряда простых и комплексных электролитов для нанесения электролитических покрытий сплавами никеля с кобальтом, железом и цинком, обладающих хорошими механическими и антикоррозионными свойствами. Известные составы получения цинк-никелевых сплавов [28]: один из них цианистый, другой – аммиакатный по экологическим причинам не могут оставаться в современном производстве. Поэтому, в том числе и нами, был организован поиск и исследование новых составов растворов, частично представленных в этой статье.

Нами было установлено, что хлоридные и сульфаматные электролиты наиболее перспективны с точки зрения получения равномерных мелкокристаллических осадков. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование процессов электролитического осаждения сплавов кобальт-никель и цинк-никель из сульфаматно-хлоридных электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Начальная концентрация $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ варьировалась от 0 до 380 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 70 г/л, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 30 г/л, ZnCl_2 – от 0 до 60 г/л, H_3BO_3 – от 0 до 40 г/л, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 25 г/л. Растворы электролитов готовили из реактивов марки "ч." и "ч.д.а." на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. В качестве катодов использовали образцы из меди и стали 08 кп. При осаждении сплавов Co-Ni были использованы медные катоды (поскольку кобальт-никелевые пленки на немагнитной основе являются перспективными магнитными покрытиями), а электроосаждение покрытий Zn-Ni производилось на стальные катоды (основная задача подобных покрытий – защита стали от коррозии). Подготовка образцов из меди и стали включала обезжиривание в растворе, содержащем 20 г/л $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 20 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 3 г/л синтанола ДС-10, при температуре 60-65°C (15 мин) и травление меди в азотной кислоте, а образцов стали – травление в 10% растворе HCl с промежуточными промывками. Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом, соответственно, согласно ГОСТ 9.301-86 и ГОСТ 9.302-88, а состав покрытия – методом атомно-абсорбционной спектроскопии [29]. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1, в качестве задатчика потенциала использовали программатор ПР-8. Исследования проводили в

потенциостатическом режиме. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, вспомогательным – платиновый. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно водородного электрода. Выход по току рассчитывали по методике [30]. Микротвердость покрытий определялась на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76. Рассеивающую способность электролитов определяли в щелевой ячейке Молера в соответствии с ГОСТ 9.309-86. Определение величин тока коррозии пары покрытие – железо (сталь 08КП) было выполнено при 25°C в 10% растворе хлорида натрия. Потенциалы стали и защитных покрытий измеряли в стеклянном H-образном сосуде относительно хлоридсеребряного электрода. Для изменения сопротивления цепи использовали магазин сопротивления Р-33. Цинк-никелевое покрытие снимали в HNO_3 (1:1). Для коррозионных испытаний был выбран 10 % NaCl , для создания более агрессивной среды при ускоренных коррозионных испытаниях. Отрицательный показатель коррозии рассчитывали в соответствии с рекомендациями [31].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты выполненных исследований показывают, что в интервале плотностей тока от 0.5 до 5.0 A/dm^2 из сульфаматно-хлоридных электролитов возможно получение доброкачественных осадков сплавов кобальт-никель и цинк-никель. Для практического использования можно рекомендовать ряд электролитов, состав которых представлен в таблице. Покрытия, осаждаемые из указанных электролитов, получают равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Отсутствуют какие-либо признаки питтинга. Электроосаждение протекает с большой катодной поляризацией (рис. 1-3), способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий кобальт-никелевых и цинк-никелевых сплавов. Выход по току сплавов в исследованном интервале плотностей тока составляет 80-90% для электролита №1, 96-99% для электролита №2 и 97-98% для электролита №3. Получаемые покрытия характеризуются содержанием никеля 15-24% для электролита №1, 15-18% для электролита №2 и 8-25% для электролита №3, микротвердостью 6.6 ГПа для электролита №1, 4.1 ГПа для электролита №2 и 3.9 ГПа для электролита №3. В то же время микротвердость цинковых покрытий, осаждаемых из цинкатных электролитов [22], не превышает 2.9 ГПа.

При электроосаждении сплавов электроотрицательных металлов на катоде возможно протекание сразу нескольких реакций – восстановления

компонентов сплава и выделения водорода. Определение химического состава покрытия и выхода по току металла позволило оценить вклад каждого процесса в суммарную поляризационную кривую. В частности, парциальные кривые выделения никеля, цинка и водорода из электролитов №№2,3 (рис. 2, 3) свидетельствуют о том, что выделение водорода из исследованных электролитов характеризуется незначительной скоростью и, соответственно, наводороживания металла не происходит.

Таблица

Перспективные электролиты для получения сплавов Co-Ni и Zn-Ni

Table. The promising electrolytes for Co-Ni and Zn-Ni deposition

Электролит:	№1	№2	№3
Компонент	Концентрация, г/л		
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O	300	20	—
NiCl ₂ ·6H ₂ O	—	—	50
CoCl ₂ ·6H ₂ O	30	—	—
ZnCl ₂	—	40	60
H ₃ BO ₃	30	—	20
CH ₃ COONa·3H ₂ O	—	20	—
Температура, °С	55-60	18-25	18-25
Характеристики электролитических сплавов и электролитов			
Плотность тока	Содержание никеля, %		
1 А/дм ²	15	15	9
3 А/дм ²	20	14	10
5 А/дм ²	24	18	25
Выход по току, %			
1 А/дм ²	90	98	97
Рассеивающая способность, %			
1 А/дм ²	11	21	13
Микротвердость, ГПа			
1 А/дм ²	6.6	4.1	3.9

С целью сопоставления коррозионной стойкости полученных цинк-никелевых покрытий в соответствии с рекомендациями [32] были определены величины плотности тока коррозии цинк-никелевых покрытий, полученных из электролитов №2 и №3, и цинкового покрытия, полученного из электролита, содержащего 12 г/л ZnO, 165 г/л NaOH и 3-4 мл/л блескообразующей добавки Экомет Ц-1 марки «А» [22]. В качестве примера приведена коррозионная диаграмма Zn-Ni покрытия, полученного из электролита №2 (рис. 4). Величины тока коррозии составляют 190 и 325 мкА для покрытий Zn-Ni из электролитов №2 и №3 и 2850 мкА для цинкового покрытия из указанного выше цинкатного электролита. Отрицательные показатели изменения массы равны 0.48, 0.89 и 7.9 г/(м²·ч), соответственно. Коррозионная стойкость цинк-никелевого покрытия существенно

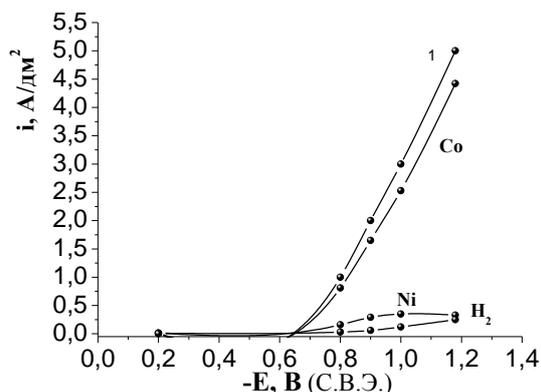


Рис. 1. Катодная поляризационная кривая осаждения сплава Co-Ni и парциальные кривые выделения кобальта, никеля, водорода из электролита №1; 1 – суммарная поляризационная кривая выделения кобальт-никелевого сплава

Fig. 1. Cathodic polarization curve of electrodeposition of Co-Ni alloy and partial curves of cobalt, nickel, hydrogen electrodeposition from electrolyte №1; 1 – polarization curve of electrodeposition of Co-Ni alloy

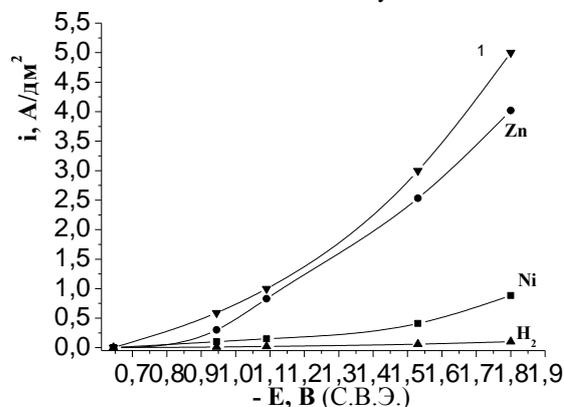


Рис. 2. Катодная поляризационная кривая осаждения сплава Zn-Ni и парциальные кривые выделения цинка, никеля, водорода из электролита №2; 1 – суммарная поляризационная кривая выделения цинк-никелевого сплава

Fig. 2. Cathodic polarization curve of electrodeposition of Zn-Ni alloy and partial curves of zinc, nickel, hydrogen electrodeposition from electrolyte №2; 1 – polarization curve of electrodeposition of Zn-Ni alloy

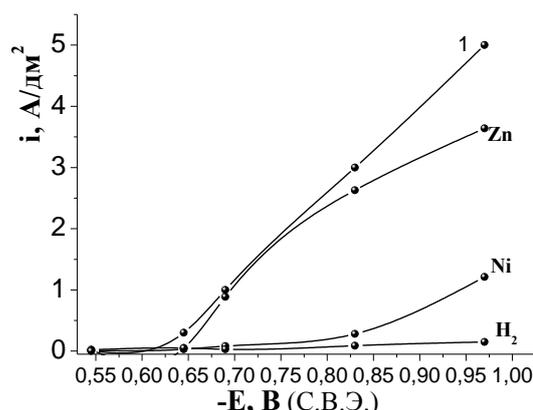


Рис. 3. Катодная поляризационная кривая осаждения сплава Zn-Ni и парциальные кривые выделения цинка, никеля, водорода из электролита №3; 1 – суммарная поляризационная кривая выделения цинк-никелевого сплава

Fig. 3. Cathodic polarization curve of electrodeposition of Zn-Ni alloy and partial curves of zinc, nickel, hydrogen electrodeposition from electrolyte №3; 1 – polarization curve of electrodeposition of Zn-Ni alloy

превышает коррозионную стойкость цинкового нелегированного покрытия. Причиной различия в коррозионной стойкости Zn-Ni покрытий, полученных из электролитов №2 и №3, может быть значительное увеличение поляризации при осаждении сплава из сульфатно-хлоридного электролита (рис. 2, 3), способствующее формированию на катоде осадков с более мелкозернистой структурой [33].

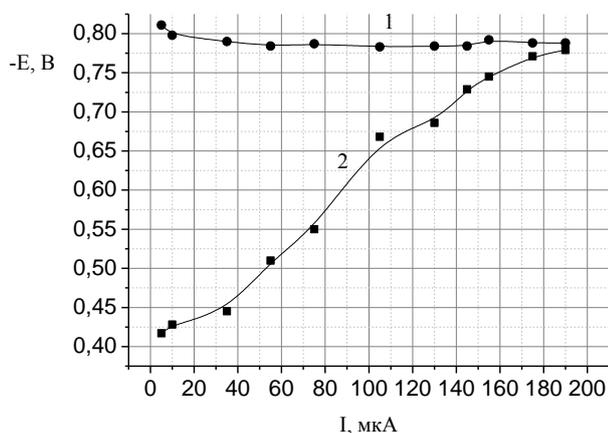


Рис. 4. Коррозионная диаграмма Zn-Ni покрытие (1), полученное из электролита №2 – сталь 08КП (2) в 10% растворе хлорида натрия

Fig. 4. Corrosion diagram for Zn-Ni alloy (1) obtained from electrolyte №2 – 08KP steel (2) in 10% solution of sodium chloride

Увеличение катодной поляризуемости в рабочем интервале плотностей тока обеспечивает повышение рассеивающей способности электролита №2 (таблица). Кроме того, существенным достоинством сульфатно-хлоридного электролита является малая зависимость состава покрытия от плотности тока. При нанесении покрытий на сложнопрофильные изделия это позволяет повысить равномерность покрытия не только по толщине, но и по составу.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о том, что из исследованных электролитов возможно получение кобальт-никелевых и цинк-никелевых покрытий с лучшими физико-механическими и антикоррозионными свойствами по сравнению с цинковыми. Применение сульфатно-хлоридного электролита для осаждения сплава цинк-никель позволяет уменьшить влияние условий электролиза на состав получаемых покрытий и обеспечивает повышение их коррозионной стойкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кешнер Т.Д., Добренков Н.Г., Иванов Т.В. // Защита металлов. 1989. Т. 25. С. 149;
Keshner T.D., Dobrenkov N.G., Ivanov T.V. // Zashchita metallov. 1989. V. 25. P. 149 (in Russian).

2. Tsura Y., Yanabe K., Hosokawa K. // J. Metal. Finish. Soc. Japan. 1989. V. 40. P. 157.
3. Поветкин В.В., Ковенский И.М., Устиновщikov Ю.И. Структура и свойства электролитических сплавов. М.: Наука. 1992. 225 с.;
Povetkin V.V., Kovenskiy I.M., Ustinovshchikov Yu.I. Structure and properties of galvanic alloys. M.: Nauka. 1992. 225 p. (in Russian).
4. Березина С.И., Шарапова Л.Г., Штырлин В.Г. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 4. С. 665;
Berezina S.I., Sharapova L.G., Shtyrlin V.G. // Zashchita metallov. 1992. V. 28. N 4. P. 665 (in Russian).
5. Роев В.Г., Гудин Н.В. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 5. С. 532;
Roey V.G., Gudyn N.V. // Elektrokimiya. 1995. V. 31. N 5. P. 532 (in Russian).
6. Роев В.Г., Гудин Н.В. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 3. С. 356;
Roey V.G., Gudyn N.V. // Elektrokimiya. 1996. V. 32. N 3. P. 356 (in Russian).
7. Pushpavanam M., Balakrishnan K. // J. Appl. Electrochem. 1996. V. 26. P. 1065.
8. Бенсон В.В., Исаев В.В., Торунова М.И., Флеров В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. Вып. 5. С. 65;
Benson V.V., Isaev V.V., Torunova M.I., Flerov V.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. V. 41. N 5. P. 65 (in Russian).
9. Данилов Ф.И., Шевляков И.А., Скар Т.Е. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 10. С. 1178;
Danilov F.I., Shevlyakov I.A., Sknar T.E. // Elektrokimiya. 1999. V. 35. N 10. P. 1178 (in Russian).
10. Harries T.M., Wilson J.L., Bleakley M. // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. P. 1461.
11. Elkhatibi F., Benballa M., Sarret M., Muller C. // Electrochim. Acta. 1999. V. 44. P. 1645.
12. Роев В.Г., Кайдриков Р.А., Хакимуллин А.Б. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 7. С. 882;
Roey V.G., Kaiydrikov R.A., Khakimullin A.B. // Elektrokimiya. 2001. V. 37. N 7. P. 882 (in Russian).
13. Горбани М., Долати .Г., Афшар А. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 11. С. 1299;
Gorbany M., Dolaty A.G., Afshar A. // Elektrokimiya. 2002. V. 38. N 11. P. 1299 (in Russian).
14. Гаевская Т.В., Бык Т.В., Цыбульская Л.С. // Журн. Прикл. Химии. 2003. Т. 76. № 10. С. 1625;
Gaevskaya T.V., Byk T.V., Tsybul'skaya L.S. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2003. V. 76. N 10. P. 1625 (in Russian).
15. Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Пуровская О.Г. // Вестн. БГУ. 2008. № 1. С. 13;
Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V., Purovskaya O.G. // Vestn. BGU. 2008. N 1. P. 13 (in Russian).
16. Chandrasekar M.C., Srinivasan S., Pushpavanam M. // J. Solid. State Electrochem. 2009. V. 13. P. 781.
17. Поветкин В.В., Макарова Л.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 72;
Povetkin V.V., Makarova L.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 72 (in Russian).
18. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус. 2008. 252 с.;
Okulov V.V. Zinc plating. Technics and technology. M.: Globus. 2008. 252 p. (in Russian).
19. Балмасов А.В., Шеханов Р.Ф., Донцов М.Г., Сонин А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 56. Вып. 6. С. 15;

- Balmasov A.V., Shekhanov R.F., Dontsov M.G., Sonin A.V.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2005. V. 56. N 6. P. 15 (in Russian).
20. **Шеханов Р.Ф., Яблоков П.С., Гридчин С.Н.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 47; **Shekhanov R.F., Yablokov P.S., Gridchin S.N.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 50. N 2. P. 47 (in Russian).
 21. **Торопов И.В., Шеханов Р.Ф., Юдина Т.Ф.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 78; **Toropov I.V., Shekhanov R.F., Yudina T.F.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 7. P. 78 (in Russian).
 22. **Догадкина Е.В., Румянцева К.Е., Шеханов Р.Ф., Семенов А.О.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 93; **Dogadkina E.V., Rumyantseva K.E., Shekhanov R.F., Semenov A.O.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 1. P. 93 (in Russian).
 23. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 68; **Shekhanov R.F., Gridchin S.N.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 4. P. 68 (in Russian).
 24. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Торопов И.В., Юдина Т.Ф., Семенов А.О.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 55; **Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Toropov I.V., Yudina T.F., Semenov A.O.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 6. P. 55 (in Russian).
 25. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 114; **Shekhanov R.F., Gridchin S.N.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 3. P. 114 (in Russian).
 26. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.** // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2013. Т. 21. № 2. С. 35; **Shekhanov R.F., Gridchin S.N.** // *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti.* 2013. V. 21. N 10. P. 35 (in Russian).
 27. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 10. С. 95; **Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 10. P. 95. (in Russian).
 28. **Вячеславов П.М.** *Электролитическое осаждение сплавов.* Л.: Машиностроение. 1986. 112 с.; **Vyacheslavov P.M.** *Electrochemical platings of alloys.* L.: Mashinostroenie. 1986. 112 p. (in Russian).
 29. **Ермаченко Л.А.** *Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях.* М: Химия. 1997. 207 с.; **Ermachenko L.A.** *Atom absorption analysis in sanitary-and-hygienic researches.* M: Khimiya. 1997. 207 p. (in Russian).
 30. **Бахчисарайцын Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К.** *Практикум по прикладной электрохимии.* Л.: Химия. 1990. 304 с.; **Bakhchisaraiytsyan N.G., Borisoglebskiy Yu.V., Burkat G.K.** *Practical works on applied electrochemistry.* L: Khimiya. 1990. 304 p. (in Russian).
 31. **Томашов Н.Д., Жук Н.П., Титов В.А., Веденеева М.А.** *Лабораторные работы по коррозии и защите металлов.* М.: Металлургия. 1961. 239 с.; **Tomashov N.D., Zhuk N.P., Titov V.A., Vedeneeva M.A.** *Practical works on corrosion and metal protection.* M.: Metallurgiya. 1961. 239 p. (in Russian).
 32. **Жук Н.П.** *Курс теории коррозии и защиты металлов.* М.: Металлургия. 1976. 472 с.; **Zhuk N.P.** *Theory of corrosion and protection of metals.* M.: Metallurgiya. 1976. 472 p. (in Russian).
 33. **Кудрявцев Н.Т.** *Электролитические покрытия металлами.* М.: Химия. 1979. 352 с.; **Kudryavtsev N.T.** *Electrolyte coatings of metals.* M: Khimiya. 1990. 352 p. (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра технологии электрохимических производств,
кафедра аналитической химии

Т.В. Сафонова*, В.И. Верещагин**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИСПЕРСНОГО ДИОПСИДА С МОНТМОРИЛЛОНИТОМ В ПОЛИМИНЕРАЛЬНОМ ГЛИНИСТОМ СЫРЬЕ ПРИ ОБЖИГЕ

(*Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет,

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет)

e-mail: Tanya1082@mail.ru, vver@tpu.ru

В статье рассматриваются основные физико-химические процессы взаимодействия диопсида с легкоплавким монтмориллонитсодержащим глинистым сырьем. Установлено, что после обжига максимально прочность увеличивается у образцов, в составах которых отношение диопсида и монтмориллонита в массе приближается к 1/2.

Ключевые слова: легкоплавкие глины, диопсид, монтмориллонит

При формировании свойств керамического материала в процессе обжига, кальций-магниевого вида сырья в массах на основе глин имеют достаточно широкий спектр действия. Во-первых, при введении комплекса щелочноземельных оксидов в глиносодержащие массы в ряде случаев происходит интенсификация процесса спекания, за счет чего возможно снижение температуры обжига керамики. Во-вторых, короткостолбчатая и игольчатая структура зерна кальций-магниевого минерального сырья образует плотный каркас при спекании глинистых масс, за счет чего значительно увеличивается прочность материала. Данные эффекты наблюдаются для масс как на основе тугоплавких, так и легкоплавких глин [1,2].

В настоящей работе исследовались массы на основе легкоплавкого глинистого сырья Южного Прибайкалья и слюдянской диопсидовой породы. Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 1. Глинистое сырье относится к кислороду и полукислороду, с высоким содержанием оксидов железа.

Таблица 1

Химический состав глинистых и диопсидовой пород Южного Прибайкалья
Table 1. The chemical composition of clay and malaccolite rocks of Southern Baikal region

Наименование сырья	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ппп
Суглинок тимлюйский	60,50	17,15	0,99	7,07	2,71	2,80	2,33	2,63	3,82
Суглинок олонский	56,12	14,70	0,80	5,91	8,40	2,71	1,95	1,43	7,98
Суглинок слюдянский	61,33	16,95	1,06	6,58	1,91	2,76	2,48	2,71	4,22
Суглинок мальтинский	53,99	13,33	0,87	6,35	8,53	6,56	1,67	1,41	7,29
Суглинок максимовский	57,75	15,95	0,92	7,12	4,95	3,14	1,91	1,65	6,61
Диопсидовая порода	54,34	0,35	-	1,61	23,89	18,58	1,23	-	-

Минеральный состав глинистого сырья представлен в табл. 2. Представленные глины являются мало- и среднепластичными. Основную часть глинистого сырья (80-85 %) составляют песчаные и пылеватые частицы размером от 1 до 0,005 мм (рис. 1). Содержание частиц размером менее 5 мкм находится в пределах 11-23 %, причем частицы менее 1 мкм составляют от 7,3 до 13,3 % в сырье. Глинистая составляющая представлена гидрослюдой, каолинитом, монтмориллонитом в различных количествах. Содержание монтмориллонита в глинах находится в пределах от 1 до 43 %. Как показано в работах [3-5], количество монтмориллонита в составах – фактор, являющийся одним из определяющих эффективность упрочнения керамики на основе глинистого сырья при введении диопсида.

Стадия подготовки сырьевых материалов для керамических масс имеет не менее важную роль. Так, введение тонкодисперсного диопсида (фракций менее 60 мкм) в массы на основе монтмориллонитсодержащих глинистых пород дает упрочнение обожженных образцов в 1,5-2,5 раза по сравнению с образцами без диопсида [3-5].

Целью настоящей работы является исследование процессов при обжиге, протекающих в монтмориллонитсодержащем глинистом сырье при введении тонкодисперсного диопсида в массы.

Количество диопсида, содержащееся в массах образцов с наибольшей прочностью, изменялось в пределах от 3 до 6 %, что по отношению ко всей глинистой части составляет 41,5 % [3]. Однако диопсид вступает в реакцию при температурах до 1050 °С не со всеми компонентами, входящими в составы масс, а только с глинистой их частью (рис. 1). Поэтому отношение количества диопсида к содержанию глинистой составляющей в массах

Таблица 2

Минеральные компоненты глинистой составляющей сырья

Table 2. The mineral composition of clay component of materials

Наименование суглинка	Содержание глинистой составляющей в породах, мас. %		Содержание минералов, %			
	Фракции 0,005-0,001	Фракции <0,001	Вермикулит	Каолинит	Гидрослода	Монтмориллонит в смешанослойном распределении
Тимлойский	5,35	7,36	-	47	49	4
Олонский	11,27	11,60	-	8	49	43
Слюдянский	9,08	13,30	14	1	75	-
Мальтинский	9,00	9,35	-	25	59	16
Максимовский	7,02	9,00	-	55	44	1

Таблица 3

Содержание диопсида относительно глинистой составляющей в массах

Table 3. Contents of malacolite relatively clay component in masses

Вид глинистого сырья	Каолинит-гидро-слодистое	Монтмориллонит-гидро-слодистое	Гидро-слодисто-вермикулитовое	Гидро-слодисто-каолинит-монтмориллонитовое	Каолинит-гидро-слодистое	Содержание диопсида в шихте	Содержание диопсида в композиции с глинистой составляющей, мас. % (примерное отношение содержания диопсида к глинистой составляющей в массах)				
							3	6	12	18	24
							29,61 (1/3)	25,86 (1/4)	18,86 (1/5)	24,85 (1/4)	25,57 (1/4)
							46,47 (1/2)	35,05 (1/3)	32,42 (1/3)	40,57 (1/2)	41,49 (1/2)

является важным фактором при проектировании керамических масс. Эффект упрочнения после обжига имеет место в образцах на основе масс, где количество диопсида по отношению к глинистой части, составляет от 20 до 45 % (табл. 3). Оно увеличивается с повышением количества каолинита в глинистой составляющей сырья от 1 до 47 %. В суглинке олонского месторождения, содержащем 1 % каолинита и 43 % монтмориллонита, т.е. примерно половину от всей глинистой составляющей для максимального упрочнения достаточно 25 % диопсида от массы всей глинистой составляющей. Таким образом, в монтморилло-

нит-гидро-слодистом глинистом сырье оптимальное отношение диопсида к глинистой части – $\frac{1}{4}$, а отношение диопсид/монтмориллонит – $\frac{1}{2}$ (табл. 3).

На рис. 1 представлены модели распределения компонентов диопсидсодержащей шихты на основе малопластичного глинистого сырья по дисперсности. Показано, что песчаные и пылеватые частицы занимают большее пространство керамического материала, а глинистая составляющая распределяется между ними. Однако крупные частицы не все окружены глинистой субстанцией. Имеется доля грубых и пылеватых частиц с прямым контактом между собой. Такое распределение частиц предполагает невысокую прочность материала вследствие нехватки связующего компонента. Частицы диопсида в количестве 25-35 % по отношению к глинистой составляющей дисперсностью менее 60 мкм (средний размер – 15...20 мкм), входят в пространство между пылеватыми и песчаными частицами, смешиваясь с глиной и увеличивая общее количество связки. Таким образом, действие диопсида в массах следует рассматривать только в соотношении с глинистой составляющей [5,6].

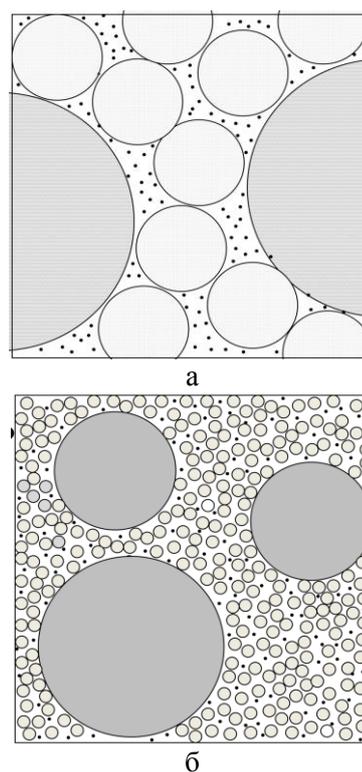
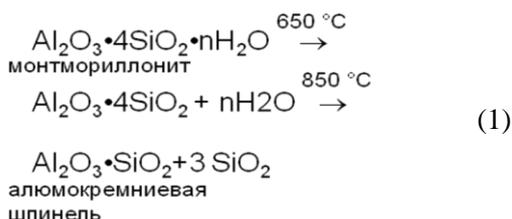


Рис. 1. Модели распределения диопсида в глинистом сырье: а – модель с отношением диаметров песчаных частиц к пылеватым 1:3; б – модель с соотношением диаметров песчаных частиц к пылеватым от 1:10 до 1:14. ○ - Песчаные частицы; ○ - пылеватые частицы; ● - диопсид

Fig. 1. Malacolite distribution model in the clay raw materials: a - model with particle diameter ratio of sand to silty 1:3; б - model with diameter ratio of sand to silty particles from 1:10 to 1:14. ○ - Sand particles; ○ - dust particles; ● - malacolite

Известно, что упрочняющее действие диоксида в композициях с глинистыми минералами в интервале температур 900-1050°C определяется наличием расплава и активностью глинистых минералов при обжиге [4]. В силу своего неоднородного состава и наличия примесных элементов в структуре, монтмориллонит является наиболее легкоплавким глинистым минералом и в большей степени активным при обжиге по сравнению с остальными. До 600°C монтмориллонит остается неизменным. При повышении температуры до 800°C его структурная решетка немного расширяется, при температурах от 850°C она разрушается и по реакции (1) образуется алюмокремниевая шпинель:



Вследствие сильных структурных аномалий или «дефектов» алюмокремниевой шпинели, данный минерал играет большую роль при реакциях в твердом состоянии. Монтмориллонит полностью разлагается при 800...850°C. Развивающиеся высокотемпературные фазы различны для монтмориллонитов, что объясняется колебанием химического состава и характера структур в пределах этой группы. В зависимости от индивидуальных особенностей образцов минералов монтмориллонитовой группы при их обжиге могут кристаллизоваться кордиерит, энстатит, периклаз и анортит. Характер взаимной упорядоченности алюмосиликатных слоев и наличие в их структуре определенных дефектов, возникающих еще до начала образования высокотемпературных фаз (700...800°C), предопределяют течение реакции в твердой фазе и образование того или иного высокотемпературного силиката [5,7,8].

Таким образом, определяющим фактором увеличения прочности обожженного материала при введении диоксида в массы является содержание в глинистом сырье монтмориллонита. Максимально (на 100 %) прочность увеличивается в массах на основе олонского суглинка с содержанием монтмориллонита 40-43 % от глинистой составляющей. Если до введения диоксида прочность составляла 17,5 МПа, то образцы на основе диоксидсодержащих масс имеют прочность при сжатии 34 МПа. Зависимость превышения прочности керамических образцов от содержания монтмориллонита в глинистой составляющей сырья приведены на рис. 2.

Фактор активности взаимодействия диоксида с глинами являлся главным при выборе его как возможного компонента керамических масс. Активность взаимодействия силикатов кальция и магния проявляется как при низкой температуре в твердой фазе, так и при более высокой температуре – в жидкой. Так как ионы кальция и магния переходят в расплав на границе раздела фаз диоксида и продуктов разложения глинистых минералов, свойства расплава изменяются, и он становится менее вязким и более реакционноспособным.

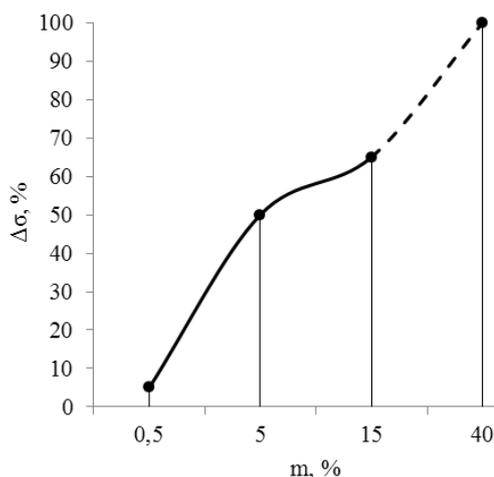
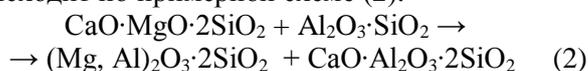


Рис. 2. Зависимость прироста прочности диоксидсодержащей керамики от количества монтмориллонита в глинистой составляющей сырья. Δσ-увеличение прочности; m-содержание монтмориллонита (вермикулита) в глинистой составляющей Fig. 2. The dependence of the increase in a strength of ceramics containing malacolite on the amount of montmorillonite clay component. Δσ-strength increase; m-content of montmorillonite (vermiculite) in a clay component

Вышеуказанные факты подтверждаются анализом кривых плавкости в системе Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ (рис. 3). Содержание щелочных оксидов в глинистом сырье составляет 3...3,5 %. В системе глинистая составляющая – диоксид температура появления расплава на 200-300°C меньше, чем в глинистой составляющей. Оценка активности диоксида показала, что в присутствии диоксида в массах полное спекание наступает при меньшей температуре (рис. 4). Таким образом, введение диоксида в глинистое сырье активизирует процесс спекания. Он протекает более интенсивно.

Диоксид, введенный в массы, поставляет «материал» для синтеза анортита, в чем и заключается его кристаллообразующая роль. За счет замены Al³⁺ на Mg²⁺ в алюмокремниевой шпинели происходит взаимодействие продуктов дегидратации глинистых веществ с диоксидом на границе раздела фаз. Следующее образование анортита, которому способствуют замещенные ионы Al³⁺, происходит по примерной схеме (2):



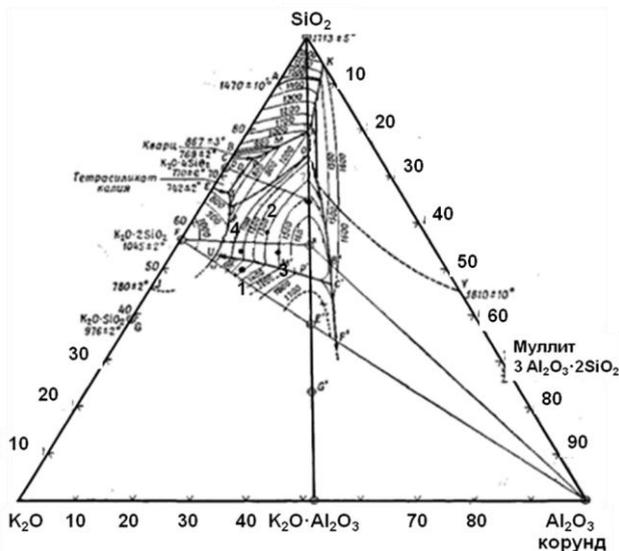


Рис. 3. Расположение точек составов монтмориллонитового суглинка Олонского месторождения и диопсидсодержащих масс на его основе на диаграмме состояния $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. 1 - глинистая составляющая с 23% диопсида; 2 - суглинок с 3% диопсида; 3 - суглинок; 4 - глинистая составляющая

Fig. 3. Location of compositions points of montmorillonite clay of Olonsky loam field and mass based on it containing malacolite on the state diagram of $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. 1 - clay component with 23% of malacolite; 2 - loam with 3% malacolite; 3 - loam; 4 - clay component

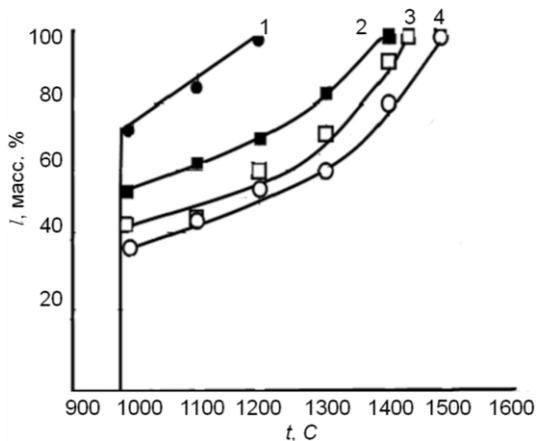


Рис. 4. Кривые плавкости глинистого сырья и диопсидсодержащих масс в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$: 1 – глинистая составляющая с 23% диопсида, 2 – суглинок с 3% диопсида, 3 – суглинок, 4 – глинистая составляющая, l – количество расплава

Fig. 4. Fusibility curves of clay row material and diopside-containing masses in the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system: 1-clay component containing 23% of diopside, 2 – loam containing 3% of diopside, 3- loam, 4 – clay component, l – melt amount

Анализ составов диопсидсодержащих масс в системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ показывает, что введение 3% диопсида в массы, что составляет 23% по отношению к глинистой составляющей, переносит точки составов масс на основе монтмориллонит-гидрослюдистого олонского суглинка в поле кристаллизации анортита (рис. 5).

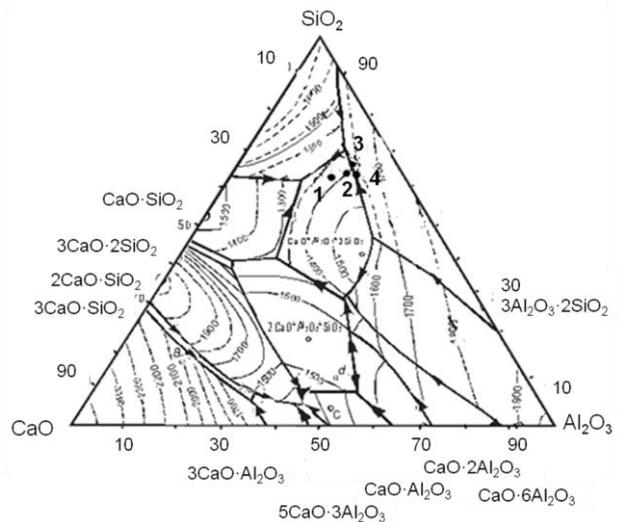


Рис. 5. Расположение точек составов масс на основе олонского суглинка. Составы, соответствующие точкам: 1 - глинистая составляющая с 23% диопсида; 2 - суглинок с 3% диопсида; 3 - суглинок; 4 - глинистая составляющая

Fig. 5. The location of points on the basis of mass compositions of olonsky loam. The compositions corresponding to points: 1 - clay component with 23% of malacolite; 2 - loam with 3% malacolite; 3 - loam; 4 - clay component

Таким образом, основные особенности взаимодействия диопсида с монтмориллонитом и продуктами его разложения при обжиге, сводятся к следующим:

- оптимальное соотношение диопсид/монтмориллонит в массах является отношение - $1/2$;
- образованию анортита способствует замещение Al^{3+} на Mg^{2+} при синтезе алюмосиликатной шпинели при $850\text{ }^\circ\text{C}$;
- вхождение в расплав ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} при введении диопсида интенсифицирует процесс спекания глиносодержащих керамических масс за счет изменения свойств расплава, т.е. уменьшения его вязкости и повышения кристаллизационной способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Верещагин В.И., Козик В.В., Сырямкин В.И., Погребенков В.М., Борило Л.П.** Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. Изд-тво ТПУ. 2002. 358 с.; **Vereshchagin V.I., Kozik V.V., Syryamkin V.I., Pogrebentov V.M., Borilo L.P.** Polyfunctional inorganic materials based on natural and synthetic compounds. TPU. 2002. 358 p. (in Russian).
2. **Верещагин В.И., Могилевская Н.В., Горбачев Д.В.** // Стекло и керамика 2012. № 12. С. 12-16; **Vereshchagin V.I., Mogilevskaya N.V., Gorbachev D.V.** // Steklo i keramika. 2012. N 12. P. 12-16 (in Russian)
3. **Сафонова Т.В., Верещагин В.И., Баяндина Е.В.** // Вестник Томск. гос. архит.-строит. ун-та. 2012. № 3. С. 154-163; **Safonova T.V., Vereshchagin V.I., Bayandina E.V.** // Vestnik TGASU. 2012. N 3. P.154 -163 (in Russian).

4. Сафонова Т.В., Верещагин В.И., Баяндина Е.В. // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2012. № 3. С.45-49;
Safonova T.V., Vereshchagin V.I., Bayandina E.V. // Izv. TPU. 2012. N 3. P 45 -49 (in Russian).
5. Сафонова Т.В., Зыкова Ю. А. // Вестник Иркутск. гос. техн. ун-та. 2012. № 10. С. 188-194;
Safonova T.V., Zyкова Yu.A. // Vestnik IrGTU. 2012. N 10. С. 188-194 (in Russian).
6. Верещагин В.И., Шильцина А.Д., Селиванов Ю.В. // Строительные материалы. 2007. № 6. С. 65-68;
Vereshchagin V.I., Shiltsina A.D., Selivanov Y.V. // Stroitelnye Materialy. 2007. N 6. P. 65-68 (in Russian).
7. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1952. 1055 с.;
Eitel W. Physical chemistry of silicates. M.: Inostr. Lit. 1952. 1055 p. (in Russian).
8. Августинник А.И. Керамика. Л.: Стройиздат. 1975. 592 с.;
Avgustinnik A.I. Ceramics. L.: Stroiyizdat. 1975. 592 p. (in Russian).

Кафедра химической технологии неорганических веществ и материалов

УДК 678.743.22-13

Д.Ф. Гришин, М.В. Павловская, Е.В. Сазонова

СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И СОПОЛИМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

(Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского)
e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Комплексы железа с циклопентадиенильными лигандами применены для синтеза гомо- и сополимеров винилхлорида. На основании полученных экспериментальных данных проведен сравнительный анализ особенностей полимеризации хлористого винила в присутствии димера циклопентадиенилдикарбонила железа, а также хлор- и бромсодержащих циклопентадиенильных комплексов железа в сочетании с четыреххлористым углеродом и α -этил-2-бромизобутиратом. Изучены молекулярно-массовые характеристики полученных полимерных образцов. С использованием синтезированного поливинилхлорида получены блок-сополимеры винилхлорида с рядом виниловых мономеров и оценены их характеристики.

Ключевые слова: поливинилхлорид, карбонильные комплексы железа, сополимеры винилхлорида, радикальная сополимеризация

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид (ПВХ) относится к числу наиболее значимых и востребованных промышленностью крупнотоннажных полимеров [1-2]. Уникальные свойства ПВХ и относительно низкая стоимость делают материалы на его основе, способными конкурировать с любыми полимерами и другими полимераналогичными материалами во многих областях промышленности. При этом для ПВХ, как и большинства других крупнотоннажных полимеров, включая полиэтилен, полипропилен и полистирол, условия переработки и качество готовых изделий, главным образом, определяются строением и молекулярно-массовыми характеристиками. Как известно [3], эти характе-

ристики закладываются именно на стадии синтеза полимеров. В последние годы наиболее эффективные методы направленного синтеза высокомолекулярных соединений с заданным комплексом свойств и характеристик связаны с использованием металлокомплексных катализаторов [4,5]. Указанные катализаторы активно используются для проведения радикальной полимеризации в контролируемом режиме [6]. Методы контролируемой радикальной полимеризации широко применяются для осуществления регулируемого синтеза гомо- и сополимеров на основе стирола и (мет)акриловых мономеров и лишь ограничено применимы для ПВХ [7-9]. Широкому применению методов «псевдоживой» полимеризации для проведения полимеризации винилхлорида (ВХ)

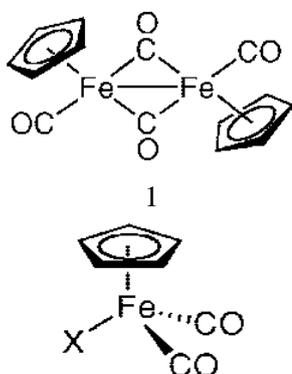
препятствует высокая константа передачи цепи на полимер [10-11]. Несомненно, что направленный поиск новых иницирующих систем, способных эффективно иницировать полимеризацию ВХ и одновременно регулировать молекулярную массу ПВХ является актуальной задачей синтетической химии полимеров.

Изучение основных закономерностей полимеризации винилхлорида (ВХ), а также влияния молекулярной массы на различные процессы, связанные с получением, переработкой и применением ПВХ, является актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений [12].

В данной работе изучены особенности полимеризации хлористого винила в присутствии циклопентадиенильных комплексов железа различного состава и оценено влияние строения металлокомплекса на кинетику полимеризации, молекулярно-массовые свойства и другие характеристики синтезированного ПВХ, в том числе способность выступать в качестве макроинициатора при синтезе блок-сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения полимеризации винилхлорида нами были использованы комплексы железа (1–3): димер циклопентадиенилдикарбонила железа (1), а также циклопентадиенилдикарбонилжелеза хлорид (2) и циклопентадиенилдикарбонилжелеза бромид (3):



2-3, где X = Cl (2) или Br (3)

Комплекс железа $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ представлял собой коммерческий продукт. Его дополнительную очистку проводили перекристаллизацией из гексана по методике [13].

Комплексы $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$ и $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ были синтезированы по методикам, изложенным в [14–15] и модифицированным нами.

$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$: Охлажденный в ледяной бане в атмосфере азота раствор брома (1.4 г) в хлороформе (50 мл) был в течение часа по каплям добавлен к раствору $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (2.7 г) в хлороформе (150 мл) при непрерывном перемешивании.

Далее полученный раствор перемешивали еще в течение 2 ч, промывали водным раствором тиосульфата натрия, сушили над хлористым кальцием и упаривали до постоянной массы. Полученный продукт перекристаллизовывали из петролейного эфира. Выход целевого продукта составил 2 г. Идентифицировали вещество по температуре плавления (100°C) и с помощью метода ИК-спектроскопии по характеристическим полосам (1995 см^{-1} (CO), 2049 см^{-1} (CO)) [15].

$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$: Через смесь, состоящую из 7.1 г $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, 300 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 60 мл CHCl_3 и 15 мл концентрированной HCl в течение трех часов продували интенсивный ток воздуха. Полученный раствор затем упаривали досуха при пониженном давлении, и остаток экстрагировали 600 мл H_2O . Профильтрованный красный раствор три раза встряхивали с CHCl_3 (порции по 100 мл). Упаривали органическую фазу, высушенную над безводным сульфатом натрия, на роторном испарителе, и полученный мелкокристаллический красно-коричневый остаток перекристаллизовывали из смеси CHCl_3 -петролейный эфир (1:1). Соединение $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ было идентифицировано методом ИК-спектроскопии. Наличие полос поглощения карбонильных групп комплекса $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ в области (2048 см^{-1} и 1992 см^{-1}) хорошо согласуется с литературными данными (2050 см^{-1} и 2005 см^{-1}) $T_{\text{разл}}(\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl})=90^\circ\text{C}$ [15].

Изопропиловый спирт, тетрагидрофуран и другие органические растворители и осадители очищали общепринятыми методами [16]. Физико-химические константы всех использованных соединений соответствовали литературным данным.

Стирол (СТ) и метилметакрилат (ММА), использованные для синтеза блок-сополимеров, отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором щелочи, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Сушили над хлористым кальцием. Очищали вакуумной перегонкой, собирая фракцию с температурами кипения: ММА $38^\circ\text{C}/15\text{ мм рт. ст.}$, СТ $48^\circ\text{C}/20\text{ мм рт. ст.}$ [16].

Винилхлорид (ВХ), примененный при проведении исследований, соответствовал ГОСТу-601-23-75.

При использовании в качестве соинициатора четыреххлористого углерода (CCl_4) и α -этил-2-бромизобутирата (ЕМА-Br) применяли их свежеприготовленный раствор (0.1 М) в толуоле.

Подготовку образцов проводили следующим образом: точные количества мономера, инициатора и комплекса железа помещали в стеклянные ампулы, освобождали содержимое ампул от

кислорода, замораживая реакцию смесь в жидком азоте и откачивая до остаточного давления <1.3 Па, и проводили полимеризацию при строго определенной температуре.

Контроль кинетики полимеризации осуществляли в изотермических условиях весовым методом. Ампулу помещали в термостат на заданное время, по истечении которого ампулу вынимали и замораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации. При синтезе поливинилхлорида (ПВХ) в качестве осадителя использовали изопропиловый спирт. С целью очистки полимера от остатков мономера, инициатора и металлокомплекса образцы дважды переосаждали, сушили в вакууме до постоянной массы и рассчитывали степень конверсии по формуле:

$$P = m_{\text{пол}} \cdot 100\% / m_{\text{мон}},$$

где $m_{\text{пол}}$ – масса полимера, г; $m_{\text{мон}}$ – масса мономера, г.

Молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) полимеров исследовали методом гель-проникающей хроматографии на установке (Knauer) с линейной колонкой с пределом разделения $2 \cdot 10^6$ Да (Phenomenex, Nucleogel GPCM-10, США) или каскада из двух колонок (Phenomenex Phenogel с размером пор 10^3 - 10^5 Å). В качестве детекторов использовали дифференциальный рефрактометр RI Детектор К – 2301 и УФ-детектор UV Детектор К-2501. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты на основе полистирола (ПСТ) и полиметилметакрилата (ПММА). Хроматографические данные интерпретировали с помощью программы ChomGate.

Регистрацию ИК спектров проводили на Фурье-спектрометре «Infracum FT-801». Диапазон волновых чисел составляет 5500 - 550 см^{-1} . Погрешность в определении равна $\pm 0,05$ см^{-1} . ИК спектры соединений регистрировали в таблетках KBr.

Вольтамперометрические исследования проводили в инертной атмосфере в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата IPC Pro. В качестве индикаторного электрода использовали дисковый платиновый электрод ($d = 2$ мм). В роли вспомогательного электрода выступала платиновая проволока, площадь поверхности которой значительно превышала рабочую площадь индикаторного электрода. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод ($\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$), изолированный от органической фазы при помощи агарового мостика с KClO_4 . Фоновым электролитом был тетрабутиламмонийгексафторфосфат (Acros Organics). Определение значений потенциалов окисления и восстановления проводили относительно потенциала окисле-

ния ферроцена, выбранного в качестве внутреннего стандарта и вводимого в анализируемый раствор на конечной стадии анализа. Методика эксперимента аналогична описанной в работе [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [4,5-9], соединения железа, наряду с их медь- и рутенийорганическими аналогами, наиболее часто используются для проведения контролируемого синтеза полимеров по механизму с переносом атома. Причем, комплексы железа удачно сочетают низкую себестоимость и достаточно высокую эффективность, что делает их исключительно перспективными в плане практического использования в промышленности для синтеза полимеров с заданным значением молекулярной массы. Неслучайно, циклопентадиенильные производные железа находят широкое применение в процессах полимеризации метилметакрилата и стирола [18-20]. В этой связи представлялось перспективным исследовать особенности гомо- и сополимеризации винилхлорида с использованием систем на основе комплексов железа с циклопентадиенильными и карбонильными лигандами, в частности, димера циклопентадиенилдикарбонила железа, циклопентадиенилдикарбонилжелеза хлорида и циклопентадиенилдикарбонилжелеза бромида.

Экспериментально установлено, что биядерный карбонильный комплекс железа (1) в сочетании с четыреххлористым углеродом (CCl_4) проявляет достаточно высокую активность в иницировании полимеризации ВХ в температурном интервале 50 - 70°C , при этом глубокая конверсия мономера достигается уже за 15 ч (рис. 1). При этом полимеризация ВХ протекает без нежелательного автоускорения, характерного для синтеза ПВХ при проведении процесса полимеризации в блоке.

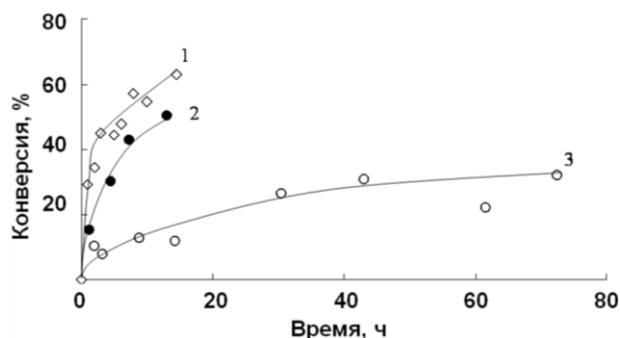


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера от времени при полимеризации ВХ в присутствии $0,125$ мол. % комплексов железа и $0,25$ мол. % CCl_4 : 1 – $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ при 70°C ; 2 – $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ при 50°C ; 3 – $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ при 70°C
 Fig. 1. The dependence of monomer conversion on polymerization time for VC in the presence of $0,125$ mol. % complexes of iron and $0,25$ mol. % of CCl_4 : 1 – $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ at 70°C ; 2 – $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ at 50°C ; 3 – $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ at 70°C

Анализ молекулярно-массовых характеристик образцов ПВХ, синтезированного в указанных условиях, показал, что с ростом конверсии мономера отмечается увеличение молекулярной массы полимера (рис. 2), характерное для полимеризации в режиме «живых» цепей [6,7].

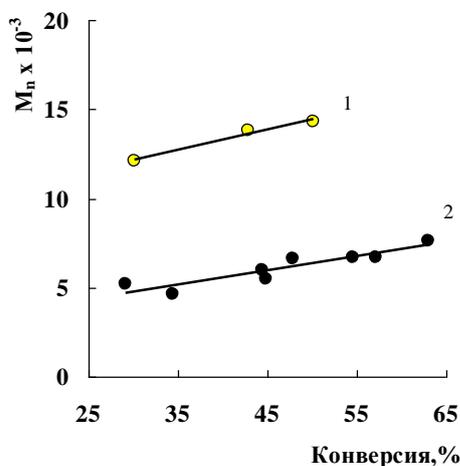


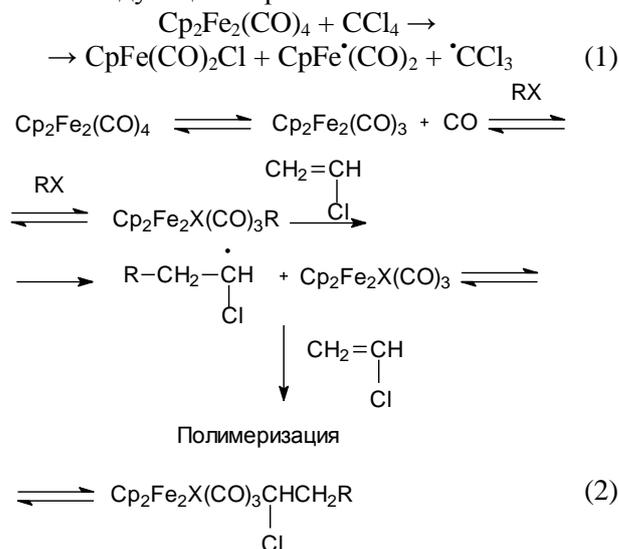
Рис. 2. Зависимость среднечисленной молекулярной массы ПВХ от конверсии мономера. Концентрация $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ 0.125 мол. % и CCl_4 0.25 мол. % Температура проведения полимеризации: 1 – 70°C, 2 – 50°C

Fig. 2. The dependence of number average molecular weight of PVC on monomer conversion. The concentration of $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ 0.125 mol. % and CCl_4 0.25 mol. % Temperature of polymerization: 1 – 70°C, 2 – 50°C

Высокое значение константы скорости реакции передачи цепи при синтезе ПВХ [9,10] оказывает существенное влияние на молекулярную массу получаемого полимера. Синтезированные образцы ПВХ характеризуются унимодальным молекулярно-массовым распределением, однако характеризующие их коэффициенты полидисперсности имеют относительно высокие значения ($M_w/M_n \geq 1.9$), что свидетельствует об образовании в системе «мертвого» полимера за счет характерной для ВХ передачи цепи.

Известно [1], что в промышленности молекулярную массу ПВХ нередко регулируют, изменяя температуру полимеризации. При повышении температуры синтеза отношение константы передачи цепи на мономер к константе роста возрастает, так как энергия активации реакции передачи цепи выше энергии активации ее реакции роста [9,10]. В этой связи повышение температуры полимеризации приводит к снижению молекулярной массы ПВХ. Следует отметить, что указанные особенности радикальной полимеризации ВХ наблюдаются при использовании биядерного карбонильного комплекса железа $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ в процессе синтеза полимера в температурном интервале 50-70°C (рис. 2).

На основании результатов проведенных исследований и анализа литературных данных [19,21] инициирование процесса полимеризации ВХ в присутствии бинарных систем на основе комплекса 1 и алкилгалогенида (RX) можно представить следующим образом:



Согласно приведенной выше схеме, при взаимодействии четыреххлористого углерода с комплексом железа (1) образуется трихлорметильный радикал, железоцентрированный радикал и хлорорганическое соединение. Далее $\cdot\text{CCl}_3$ взаимодействует с ВХ, инициируя процесс полимеризации. Кроме того, обратимое взаимодействие металлокомплекса с галогенорганическим соединением (RX) по схеме 2 также приводит к инициированию полимеризации и позволяет проводить пофрагментарный рост полимерной цепи в процессе синтеза ПВХ.

Образующийся по схеме 1 хлорсодержащий комплекс железа $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ также может вступать в реакцию с галогенпроизводными углеводородов с образованием радикалов и, тем самым, инициировать полимеризацию ВХ. В этой связи нами были исследованы особенности полимеризации хлористого винила в присутствии циклопентадиенилдикарбонилжелеза хлорида (1) и циклопентадиенилдикарбонилжелеза бромид (2).

Установлено, что хлорсодержащий комплекс (2) менее активен в полимеризации ВХ, чем биядерный комплекс железа 1. Так, если в случае $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ и четыреххлористого углерода за 15 часов конверсия мономера приближается к 70%, то при использовании $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ предельная конверсия мономера в аналогичных условиях не превышает 30% (рис. 1). Следует отметить, что полученные данные хорошо согласуются с литературными [22,23] по полимеризации ММА с участием $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ и CCl_4 .

В ряде работ, посвященных исследованию полимеризации (мет)акриловых мономеров по механизму с переносом атома [5,6], было установлено, что наиболее эффективным инициатором, в случае использования металлокомплексов железа, являются бромпроизводные углеводородов. В их присутствии синтез полимера протекает до более глубоких конверсий, а значения коэффициентов полидисперсности несколько ниже, чем в случае использования четыреххлористого углерода. В этой связи нами были исследованы особенности полимеризации ВХ на металлокомплексных системах (1-3) в присутствии ЕМА-Вг.

Как следует из данных, представленных на рис. 3, замена хлорсодержащего галогенорганического соединения (CCl_4) на бромсодержащее, приводит к некоторому снижению конверсии и скорости полимеризации ВХ по сравнению с использованием четыреххлористого углерода как инициатора.

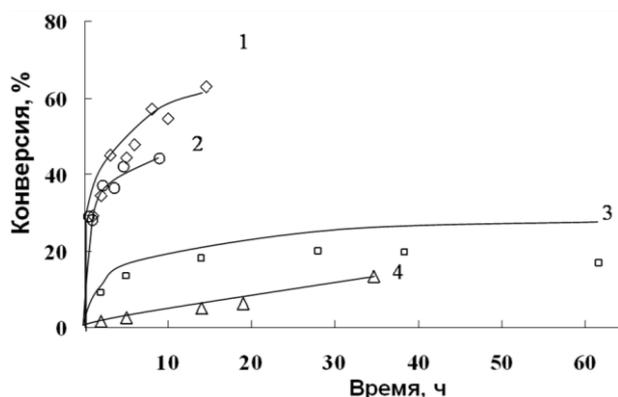


Рис. 3. Полимеризация ВХ в присутствии CCl_4 и ЕМА-Вг как инициаторов (0.250 мол. %) и комплексов железа (0.125 мол. %): 1 – $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2 + \text{CCl}_4$, 2 – $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2 + \text{ЕМА-Вг}$, 3 – $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl} + \text{ЕМА-Вг}$, 4 – $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br} + \text{ЕМА-Вг}$. Температура синтеза 70°C

Fig. 3. Polymerization of VC in the presence of CCl_4 and ЕМА-Вг as initiators (0.250 mol.%) and the complex of iron (0.125 mol.%): 1 – $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2 + \text{CCl}_4$, 2 – $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2 + \text{ЕМА-Вг}$, 3 – $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl} + \text{ЕМА-Вг}$, 4 – $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br} + \text{ЕМА-Вг}$. The temperature of synthesis is 70°C

Можно предположить, что одной из возможных причин снижения активности бинарной каталитической системы [комплекс (2) + RX] при замене CCl_4 на ЕМА-Вг является образование в процессе полимеризации ВХ комплекса смешанного строения (схема 2), неспособного к обратному взаимодействию с растущим макрорадикалом винилхлорида. Однако замена атома хлора в комплексе железа (2) на бром $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$ не приводит к существенному повышению скорости полимеризации и росту конверсии (рис. 3).

Более высокая активность в синтезе поливинилхлорида биядерного комплекса железа 1 по

сравнению с его галогенпроизводными аналогами (2-3), наблюдаемая в описанных выше экспериментах, хорошо согласуется с результатами электрохимических исследований указанных соединений. Так, потенциал окисления биядерного комплекса 1, определенный в 1,2-дихлорэтане относительно хлорсеребряного электрода, составляет $+0,22\text{В}$. Тогда как при окислении соединение 2 претерпевает аналогичный окислительный переход при более высоком потенциале ($+0,95\text{В}$). Более высокий окислительный потенциал свидетельствует о меньшей склонности соединения 2 к окислительным реакциям, к которым относится взаимодействие с галогенсодержащим инициатором, ответственное за стадию генерирования радикалов, инициирующих полимеризацию (схемы 1 и 2).

Анализ молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимерных образцов показал, что для всех исследуемых систем среднечисленные значения ММ ПВХ (M_n) изменяются в диапазоне от 6000 до 8000 (табл. 1). Коэффициенты полидисперсности (M_w/M_n) для подавляющего большинства полученных полимеров лежат в интервале 2.4-2.8, что существенно ниже, чем для образцов ПВХ, синтезированных в условиях классической радикальной полимеризации с участием традиционных органических инициаторов [1,9,10].

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики ПВХ, синтезированного при 70°C в присутствии карбонильных комплексов железа (0.125 мол.%) и CCl_4 и ЕМА-Вг как инициаторов (0.250 мол. %)
Table 1. The molecular-weight characteristics of PVC, synthesized at 70°C in the presence of carbonyl complexes of iron (0.125 mol.%) and CCl_4 , ЕМА-Вг as initiators (0.250 mol.%)

№	Соинициатор	P, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$					
1	ЕМА-Вг	12.6	7.7	2.1	2.7
2		16.7	5.9	37.6	6.4
3		22.1	6.9	54.6	7.9
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$					
4	ЕМА-Вг	13.2	4.6	13.0	2.8
$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$					
5	ЕМА-Вг	28.1	5.1	13.7	2.7
6		43.3	6.4	17.3	2.7
7		48.0	6.9	18.5	2.7
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$					
8	CCl_4	7.7	8.2	23.5	2.8
9		12.6	8.1	23.2	2.8
10		26.3	8.3	23.5	2.8
$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$					
11	CCl_4	29.0	5.2	9.5	1.8
12		40.0	6.0	14.1	2.4
13		48.0	7.2	17.2	2.4
14		63.0	7.6	20.0	2.6

Кривые ММР образцов ПВХ, синтезированных в присутствии биядерного комплекса железа (1), унимодальны. Однако в случае использования для инициирования галогенсодержащих комплексов железа (2) и (3) кривые молекулярно-массового распределения характеризуются наличием либо бимодальности, либо появлением высокомолекулярного плеча.

Как известно [10], в случае классической радикальной полимеризации ВХ, ММ ПВХ не меняется с ростом конверсии, что, главным образом, связано с высокой передачей цепи на полимер. Однако применение предложенных систем на основе комплексов железа позволяет проводить последовательное наращивание молекулярной массы ПВХ. Более того, нами установлено, что с использованием биядерного комплекса железа $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ возможно проведение пост-полимеризации ВХ.

Так, к ПВХ, синтезированному в присутствии биядерного комплекса железа (1) и CCl_4 (выделен на конверсии 65%), добавлена новая порция мономера и металлокомплекса $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ и проведен синтез полимера в бутилацетате как растворителе при 70°C . На рис. 4 приведены данные о ММР синтезированного ПВХ. Как следует из представленных результатов, кривая ММР полимера, полученного пост-полимеризацией (кривая 2), носит унимодальный характер и последовательно сдвигается в высокомолекулярную область ($M_n=7400$, $M_w/M_n=2.7$) относительно исходного макроинициатора (кривая 1) ($M_n=5500$, $M_w/M_n=2.8$). Увеличение ММ полимера, по сравнению с исходным образцом, свидетельствует об осуществлении пост-полимеризации и последующей возможности использования ПВХ-макроинициатора в процессах синтеза сополимеров с мономерами различной активности на его основе.

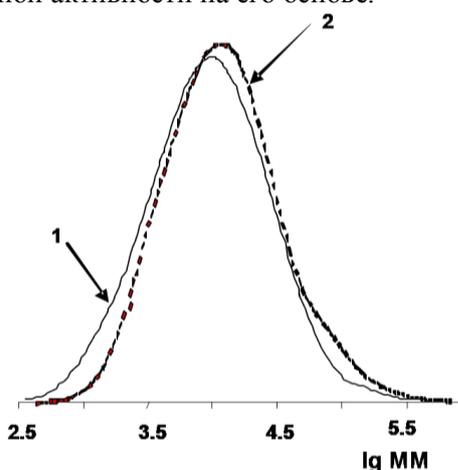


Рис. 4. Кривые ММР ПВХ, синтезированного в присутствии $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (0.125 мол.%), $T=70^\circ\text{C}$. 1 – ПВХ-макроинициатор, 2 – пост-ПВХ (конверсия ВХ 5% за 28 ч)
Fig. 4. Molecular weight distribution of PVC, synthesized in the presence of $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (0.125 mol.%) at 70°C . 1 – PVC macroinitiator, 2 – post-PVC (conversion VC is 5% in 28 h)

Предлагаемый подход позволяет не только проводить пост-полимеризацию ВХ, но и дает возможность получать блок-полимеры, причем в ряде случаев составленные из фрагментов совершенно разной природы, то есть, фактически, «сшить» практически несовместимые полимеры.

Так, нами проведен синтез блок-сополимеров на основе ПВХ, полученного в присутствии комплекса $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ и CCl_4 , с метилметакрилатом (ММА), стиролом (СТ) и винилацетатом (ВА). Как известно [2,3], получить указанные сополимеры обычной статистической полимеризацией весьма затруднительно, что связано со значительным различием в константах сополимеризации используемых мономеров. Вместе с тем, возможность синтеза данных сополимеров имеет важное практическое значение в плане модификации свойств ПВХ.

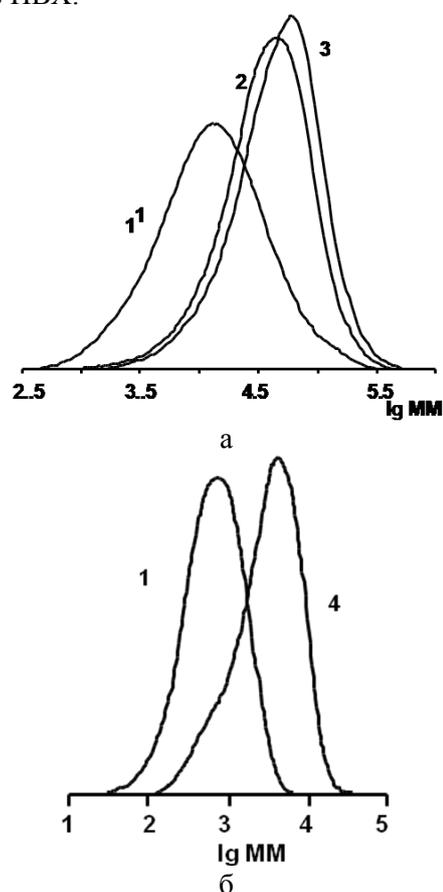


Рис. 5. Кривые ММР сополимеров, синтезированных в присутствии $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (0.125 мол.%): 1 – ПВХ-макроинициатор, 2 – ПВХ-ПММА (конверсия ММА= 20%), 3 – ПВХ-ПСТ (конверсия СТ=22%), 4 – ПВХ-ПВА (конверсия ВА= 6%). Время синтеза сополимеров – 20 ч. Температура 70°C .
Соотношение ПВХ/мономер составляет 10/90 масс.%
Fig. 5. Molecular weight distribution of PVC, synthesized in the presence of $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (0.125 mol.%): 1–PVC macroinitiator, 2 – PVC-PMMA (conversion of MMA is 20%), 3 – PVC-PST (conversion of ST is 22%), 4 – PVC-PVA (conversion of VA is 6%). The time of copolymers synthesis is 20 h. The temperature of synthesis is 70°C . Ratio of PVC / monomer concentration is 10/90 wt.%

Для получения блок-сополимера к синтезированному ПВХ (макроинициатор), добавляли соответствующие мономеры и проводили их полимеризацию. Анализ молекулярно-массовых характеристик синтезированных образцов блок-сополимеров, показал, что кривые ММР унимодальны (рис. 5а, 5б), что свидетельствует об однородности состава образующихся сополимеров. Моды полимера последовательно смещаются в область более высоких ММ относительно исходного гомополимера, что обусловлено присоединением вводимого мономера к макроинициатору ПВХ и, соответственно, ростом молекулярной массы образцов.

Хлорсодержащий комплекс железа (2) также был использован для проведения блок-сополимеризации ПВХ со СТ и ММА (рис. 6). Как следует из представленных данных, время удерживания сополимеров ПВХ-ПСТ и ПВХ-ПММА уменьшается относительно исходного макроинициатора, что однозначно свидетельствует в пользу образования полимера с большей молекулярной массой. Таким образом, исходный ПВХ способен выступать в качестве макроинициатора и в присутствии комплекса $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ инициирует радикальную полимеризацию стирола и метилметакрилата.

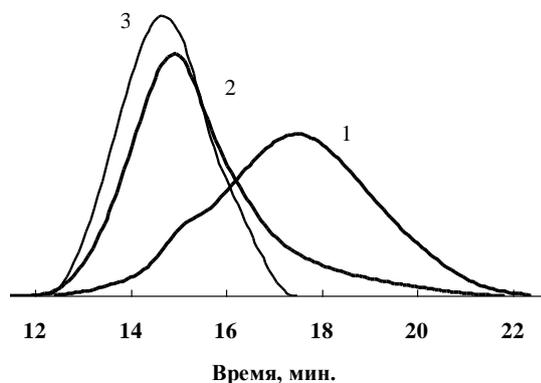


Рис. 6. Кривые ММР: 1 - ПВХ ($M_n = 8300$, $M_w = 23500$, $M_w/M_n = 2.85$, конверсия 26.3%) и полученных (со)полимеров: 1-ПВХ - PST (конверсия 24.2%). 2 - ПВХ - ПММА (конверсия 94.5%). Время синтеза сополимеров - 16 ч. Концентрация $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ 0.125 мол.%. Концентрация макроинициатора 2 масс.%. Температура 70°C

Fig. 6. Molecular weight distribution of PVC: 1 - PVC ($M_n = 8300$, $M_w = 23500$, $M_w/M_n = 2.85$, conversion -26.3%) and copolymers: 1-PVC - PST (conversion -24.2%). The time of copolymers synthesis is 16 h. 2 - PVC - PMMA (conversion- 94.5%). Concentration of $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ is 0.125 mol.%. Concentration of the macroinitiator is 2 wt.%. The temperature of synthesis is 70°C

Методами ЯМР и ИК-спектроскопии оценен состав синтезированных сополимеров, а дифференциально-сканирующей калориметрией исследовано их термическое поведение (табл. 2). Как следует из полученных данных, введение в

молекулу ПВХ звеньев второго мономера различной природы и активности приводит к нарушению регулярности исходной макромолекулы и оказывает влияние на ее гибкость, приводя к значительным изменениям температурных переходов полимера, в частности, температуры стеклования [24].

Таблица 2

Характеристики блок-сополимеров ПВХ с различными мономерами

Table 2. Characteristics of PVC block - copolymers with different monomers

Сополимер	ПВХ-ПММА	ПВХ-ПСТ	ПВХ-ПВА
Содержание ПВХ в сополимере, масс. %	34	26	30
Температура стеклования T_g , °C	116	104	34

Так, установлено, что содержание звеньев ММА в полученном образце блок-сополимера ПВХ-ПММА составляет 66%. При этом введение звеньев метакрилового мономера в полимер приводит к увеличению значения температуры стеклования синтезированного сополимера до $T_g = 116^\circ\text{C}$. Вероятно, это связано с уменьшением гибкости цепи исходного ПВХ, вследствие влияния вошедших в сополимер звеньев жесткоцепного ПММА. При этом гомополимер ВХ характеризуется температурой стеклования $\sim 80^\circ\text{C}$ [10]. В то же время, наличие звеньев СТ в макромолекуле ПВХ (в синтезированном сополимере ПВХ-ПСТ составляет 74%) также ограничивает подвижность макромолекул и приводит к увеличению температуры стеклования образца до $T_g = 104^\circ\text{C}$ вследствие наличия в полимерной цепи объемных заместителей (бензольных колец) PST. Таким образом, в результате введения звеньев виниловых мономеров повышается термическая стабильность синтезируемого полимера на основе ПВХ. В то же время, введение к макроинициатору (ПВХ) звеньев ВА приводит к снижению температуры стеклования сополимера ПВХ-ПВА до $T_g = 43^\circ\text{C}$ (содержание звеньев ВА в образце составляет 70%). Вероятно, звенья ВА выполняют в данном случае функцию внутреннего пластификатора.

ВЫВОДЫ

Установлено, что системы на основе карбонильных комплексов железа ($[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ и $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$) в сочетании с галогенорганическими соединениями способны инициировать полимеризацию ВХ в температурном интервале, приближенном к режимам промышленного синтеза ПВХ. Причем, наиболее эффективной является система на основе биядерного

комплекса железа и четыреххлористого углерода, при использовании которой наблюдается высокая конверсия и рост молекулярной массы полимера с увеличением конверсии ВХ.

Полимеры винилхлорида, полученные при участии изученных металлокомплексов, проявляют свойства макроинициаторов и могут быть успешно применены в синтезе (со)полимеров ВХ с мономерами различной природы, что дает возможность модифицировать некоторые физико-химические характеристики ПВХ в процессе синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-0064).

ЛИТЕРАТУРА

1. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. М.: Профессия. 2007. 800 с.; Wilky C., Sammers J., Daniels C. Polyvinylchloride. M.: Professiya. 2007. 800 p. (in Russian).
2. Moad G., Solomon D. The Chemistry of Radical Polymerization (Second Fully Revised Edition). Amsterdam. Elsevier. 2006. 639 p.
3. Kricheldorf H.R., Nuyken O., Swift G. Handbook of Polymer Synthesis. Second Edition. New York. Marcel Dekker. 2005.
4. Satoh K., Kamigaito M., Sawamoto M. // Sci.: A Comprehensive Reference. 2012. V. 3. P. 429.
5. Lena F., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 959–1021.
6. Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. 2011. Т. 53. № 7. С. 1168-1179; Grishin D.F. // Vysokomolekulyarnye soedineniya. 2011. V. 53. N 7. P. 1168-1179 (in Russian).
7. Nicolas J., Guillauneuf Y., Lefay C., Bertin D., Gigmes D., Charleux B. // Prog. Polym. Sci. 2013. T. 38. № 1. С. 63.
8. Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 12. С. 1937-1945; Grishin I.D., Grishin D.F. // Zhurn. Prikl. Khimii. V. 84. N 12. P. 1937-1945 (in Russian).
9. Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 3689-3745.
10. Получение и свойства поливинилхлорида. Под ред. Е.Н. Зильбермана М. Химия. 1968. С. 72-410; Production and properties of polyvinylchloride. Ed. E.N. Zilberman. M.: Khimiya. 1968. P. 72-410 (in Russian).
11. Endo K. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 2021-2054.
12. Moulay S. // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 303-331.
13. Методы элементоорганической химии. / Под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочешкова М.: Наука. 1974. Methods of hetero-organic chemistry. Ed. A.N. Nesmeyanov, K.A. Kocheshkov. M.: Nauka. 1974. (in Russian).
14. Hallam B.F., Pauson P.L. Ferrocene Periratives. Part III. Cyclopentadienyliron Carbonyls Piper. Cotton, Wilkinson. J. Inorg. Nucl. Chem. 1955. 1. 165.
15. Donna G. Always, Kennet W. Barnett // Inorganic Chemistry. 1978. V. 17. N 10. P. 2827-2830.
16. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Иностран. лит.-ра. 1958. С. 520; Vaisberg A., Proskauer E., Riddik J., Tups E. Organic solvents. M.: Inostr. Lit. 1958. С. 520 (in Russian).
17. Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 672-689; Grishin I.D., Grishin D.F. // Uspekhi Khimii. 2008. V. 77. P. 672-689 (in Russian).
18. Гришин Д.Ф., Котлова Е.С., Гришин И.Д. // Высокомолек. соед. 2013. Т. 55В. № 8. С. 1115-1121; Grishin D.F., Kotlova E.S., Grishin I.D. // Vysokomolekulyarnye soedineniya. 2013. V. 55 B. N 8. P. 1115-1121 (in Russian).
19. Hou C., Qu R., Sun C., Ji C., Wang C., Ying L., Jiang N., Xiu F., Chen L. // Polymer. 2008. V. 49. P. 3424-3427.
20. Ishio M., Terashima T., Ouchi M., Sawamoto M. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 920-926.
21. Wakioka M., Baek K.-Y., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 330-333.
22. Ishio M., Terashima T., Ouchi M., Sawamoto M. // Polymer Journal. 2010. V. 42. P. 17-24.
23. Shenmin Z. Yan D. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 8233–8238.
24. Котляр И.Б., Зильберман Е.Н. Сб.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия. 1973. С. 258-282; Kotlyar I.B., Zilberman E.N. Collection: Advances of chemistry and physics of polymers. M.: Khimiya. 1973. P. 258-282 (in Russian).

Кафедра химии нефти (нефтехимического синтеза)

К.А. Сагдеев*, Р.Ф. Галлямов*, А.А. Сагдеев*, Ф.М. Гумеров**

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ АЛЮМОПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

(*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)

Казанского национального исследовательского технологического университета,

**Казанский национальный исследовательский технологический университет)

e-mail: kamiladze@mail.ru

*Приведены результаты исследования регенерации катализатора с использованием сверхкритического диоксида углерода.***Ключевые слова:** бензол, сверхкритический диоксид углерода, катализатор

ВВЕДЕНИЕ

Регенерация катализаторов является одной из ключевых проблем в обеспечении технико-экономической эффективности подавляющего большинства процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Одним из основных полупродуктов ОАО «Нижнекамскнефтехим» является бензол, получаемый из пиролизного бензина, представляющего собой фракцию углеводородов C_5 - C_9 . Ценность данного бензина заключается в наличии в нем ароматических углеводородов, включая бензол и бензолобразующие соединения. Однако, присутствие в пиролизном бензине значительного количества непредельных углеводородов и сероорганических соединений требует его специальной очистки, которая осуществляется в две стадии. Первый этап заключается в полном удалении нестабильных компонентов пиролизного бензина (диолефинов, алкенилароматики, соединений стирола) и частичном удалении олефинов посредством селективного гидрирования на катализаторе LD-265, представляющем собой сферическую каталитическую систему диаметром 2-4 мм на основе палладия (Pd-0,3 масс.%), нанесенного на γ - Al_2O_3 . Второй этап предусматривает глубокую очистку ароматической фракции C_6 - C_8 от олефинов, совместно с гидрообессериванием, методом селективного гидрирования на никель-молибденовом (LD-145) и кобальт-молибденовом (HR-406) катализаторах [1].

К сожалению, большинство катализаторов в ходе эксплуатации теряют свою первоначальную активность, что зачастую сопровождается снижением селективности. В процессе селективного гидрирования диолефинов, олефинов и гидрообессеривания, протекают неблагоприятные реакции, такие как поликонденсация, термическая и каталитическая полимеризация нестабильных

соединений. В результате этих побочных реакций на активной поверхности катализатора образуются коксовые отложения, значительно уменьшающие активность и межрегенерационный период работы катализатора.

Для удаления коксовых отложений с катализаторов на предприятиях химической промышленности традиционно используют так называемую окислительную регенерацию, заключающуюся в контролируемом выжиге кокса газовыми смесями, содержащими окислители (кислород) при температурах катализа и выше. Однако, регенерация с помощью кислородсодержащего газа или термическая обработка острым паром является многостадийным, трудоемким и энергозатратным процессом.

Одним из перспективных методов, на наш взгляд, является регенерация закоксованных катализаторов с использованием процесса сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ). Такие исследования применительно к катализаторам селективного гидрирования в последние годы уже проводились авторами ряда работ [2-5].

Целью настоящей работы является исследование возможности регенерации отработанного алюмопалладиевого катализатора LD-265 методом СКФЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментальной установки, позволяющей реализовать исследование сверхкритического флюидного экстракционного процесса в целях регенерации катализаторов с использованием чистого и модифицированного экстрагента представлена на рис. 1.

Установка содержит плунжерный насос высокого давления марки «Waters P50A», обеспечивающий фиксированную скорость подачи растворителя в сверхкритическом состоянии в пределах 1 – 50 г/мин под давлением до 60 МПа. Для

нормальной работы насоса необходимо обеспечить подачу жидкого диоксида углерода (CO_2) на контуре всасывания. Сжижение газа происходит в холодильнике и, непосредственно, в насосе за счет циркуляции хладагента в рубашке охлаждения насоса и межтрубном пространстве холодильника. Температура, до которой холодильный агрегат охлаждает хладагент (-15°C), контролируется с помощью хромель-копелевой термопары, установленной в холодильнике.

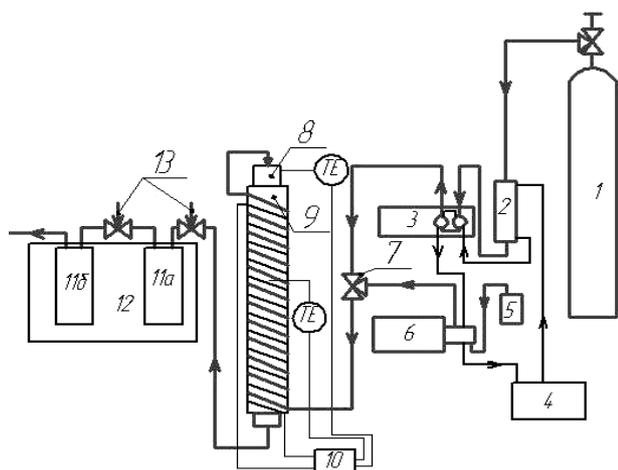


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – баллон с углекислым газом; 2 – холодильник; 3 – насос высокого давления «Waters P50A»; 4 – холодильный агрегат; 5 – емкость для соразворителя; 6 – насос высокого давления «LIQUPUMP 312/1»; 7 – трехходовой вентиль; 8 – экстракционная ячейка; 9 – теплообменник; 10 – электронный измеритель-регулятор 2TRM1; 11а, 11б – сборники экстракта, 12 – термостатическая ванна; 13 – дроссельные вентили.

Fig. 1. The scheme of experimental set-up. 1 – CO_2 tank; 2 – refrigerator; 3 – high pressure pump; 4 – cooling unit; 5 – volume for solvent; 6 – high pressure pump; 7 – three-pass valve; 8 – extraction cell; 9 – heat exchanger; 10 – electron gauge-regulator; 11а, 11б – extract collectors; 12 – thermo static bath; 13 – throttle valves

Подача соразворителя из емкости осуществляется плунжерным насосом высокого давления марки «LIQUPUMP 312/1», обеспечивающим фиксированную подачу соразворителя в диапазоне 0,01 – 9,99 мл/мин, тем самым устанавливая необходимую концентрацию (2-10%) модификатора в сверхкритическом CO_2 . Конструктивной особенностью насосов является наличие в них двух насосных головок, плунжеры которых, работая последовательно, сглаживают пульсацию потока растворителя и соразворителя, благодаря этому достигается высокая степень равномерности их подачи [6]. Для предотвращения возврата CO_2 и соразворителя обратно в насосы используются обратные клапаны.

Экстракционная ячейка представляет собой сосуд высокого давления, разделенный на две части. В одной части осуществляется экстракция твердых веществ, в другой части – экстракция

жидких веществ. Ячейка установлена в теплообменник, представляющий собой толстостенную медную трубу, на которую уложен нагревательный кабель и трубопровод, где происходит предварительный нагрев подаваемого для экстракции растворителя. Такая конструкция обеспечивает максимальное снижение температурных градиентов внутри ячейки за счет равномерного нагрева самой ячейки и предварительного подогрева подаваемого растворителя. Ячейка снабжена двумя датчиками температуры, один из которых расположен непосредственно на корпусе ячейки, другой – на теплообменнике. Сигналы от датчиков подаются на электронный измеритель-регулятор 2TRM1, поддерживающий температуру с точностью $\pm 0,25^\circ\text{C}$. Поверхность теплообменника покрыта теплоизоляцией.

Сборники экстракта, представляющие собой сосуды высокого давления, внутри которых расположены сменные гильзы для экстракта, размещены в термостатической ванне.

Дроссельные вентили, выполняющие функции рестриктора, позволяют фракционировать смеси путем изменения давления.

Образцы отработанных закоксованных катализаторов, предварительно обработанные паровоздушной смесью, получены с предприятия ОАО «Нижекамскнефтехим» с реакторов гидрирования при их замене по истечении рабочего цикла.

Количество коксовых отложений определялось методом комплексного термического анализа – одновременно термогравиметрии, деривативной термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ТГ-ДТГ) на дериватографе системы «F.PAULIK» производства компании MOM (Венгрия) в интервале температур $293 \div 1123 \text{ K}$ в открытых тарельчатых платиновых держателях на воздухе; величина навески 600 мг. Абсолютная погрешность определения температуры составляет $\pm 5 \text{ K}$, а относительная погрешность измерения массы при заданной чувствительности 0,2 мг составляет $\pm 0,5 \%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные комплексного термического анализа (ТГ-ДТГ) представлены в таблице.

Максимальная потеря массы отработанного катализатора и, соответственно, максимальный термический эффект наблюдается при температуре 320°C .

При нагревании образца отработанного катализатора наблюдается плавное уменьшение массы (4,29 %), сопровождающееся двумя экзотермическими эффектами. Экзотермические эффекты (максимумы при температурах 320 и 420°C) сви-

детельствуют о протекании окислительных процессов и о неоднородности состава коксовых отложений. Более высокая температура выгорания углеводородных отложений на втором пике свидетельствует о наличии более высоко-конденсированных структур кокса.

Нагревание образца, регенерированного катализатора методом СКФЭ, сопровождается плавным уменьшением массы, характеризующимся только одним экзотермическим эффектом, максимум которого приходится на температуру 420 °С. Отсутствие одного из эффектов свидетельствует об удалении легкокипящей фракции загрязняющих веществ.

Процесс регенерации катализатора проводился с использованием чистого сверхкритического CO₂ при температурах 70 и 150 °С и давлениях 10, 20 и 30 МПа.

Таблица

Потеря массы образцов катализатора обнаруженная методом ТГ-ДТГ

Table. Mass loss of catalyst sample discovered by TG-DTG method

Наименование образца катализатора	Потеря массы катализатора, %
Отработанный катализатор	4,29
Регенерированный катализатор $t=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ МПа}$	3,74
Регенерированный катализатор $t=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=20\text{ МПа}$	3,70
Регенерированный катализатор $t=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ МПа}$	3,11
Регенерированный катализатор $t=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=20\text{ МПа}$	2,46

Повышение температуры и давления положительно сказываются на процессе регенерации катализаторов как видно из таблицы и рис. 2.

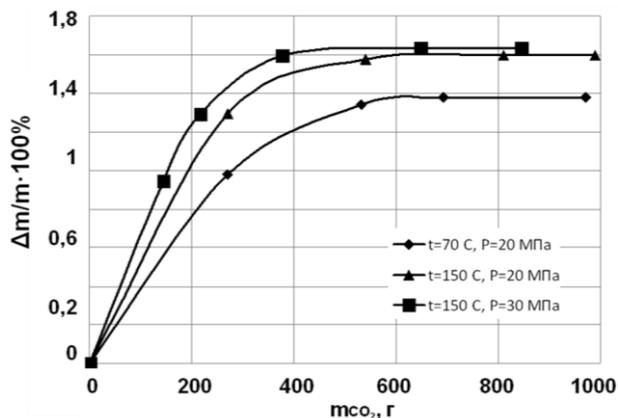


Рис. 2. Изменение массы катализатора LD-265 в процессе его регенерации в зависимости от массы, участвующего в процессе экстрагента (чистый CO₂)

Fig. 2. Change in LD-265 catalyst mass during regeneration vs mass of extragent (pure CO₂)

После проведенного процесса регенерации наблюдается потеря массы образцов катализатора до 2,46 %, что указывает на принципиальную возможность удаления отложений кокса.

Сравнение ИК спектров экстрактов дезактивирующих соединений, полученных из отработанных катализаторов после регенерации паровоздушной смесью и СКФЭ (рис. 3), подтверждает наличие изменений, прежде всего, уменьшение количества дезактивирующих соединений.

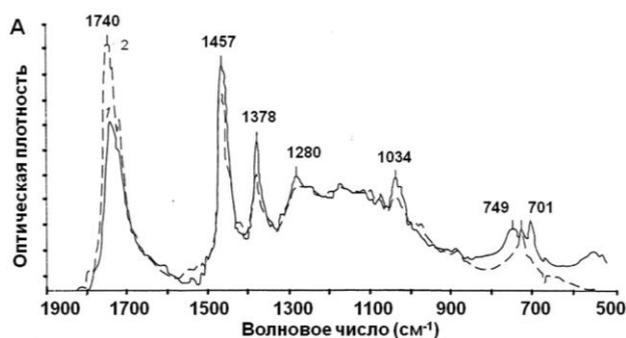


Рис. 3. ИК спектры дезактивирующих соединений катализатора LD-265. 1 – отработанный образец после регенерации паровоздушной смесью; 2 – после регенерации методом СКФЭ при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 20\text{ МПа}$

Fig. 3. IR spectra of decontaminating compounds of LD-265 catalyst. 1 – used sample after regeneration of vapor-air mixture; 2 – after regeneration with the SKEF method at $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P = 20\text{ МПа}$

Наблюдаемое увеличение оптической плотности соединений с карбонильной группой в области 1740 см⁻¹ можно объяснить внедрением диоксида углерода в продукты уплотнения в процессе регенерации. Снижение оптической плотности эфиров α, β-непредельных алифатических кислот (1280 см⁻¹), сероорганических соединений (1034 см⁻¹), алкилбензола (701 и 749 см⁻¹) после регенерации методом СКФЭ связано с количественным уменьшением дезактивирующих соединений и, соответственно, их меньшей экстрактивностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование процесса регенерации алюмопалладиевого катализатора с использованием сверхкритического диоксида углерода. ИК-спектры отработанных катализаторов свидетельствуют об удалении дезактивирующих соединений с поверхности катализатора, что подтверждает возможность использования сверхкритического флюидного экстракционного процесса в целях регенерации катализаторов. Большой эффект может быть достигнут изменением параметров осуществления процесса, а также модифицированием экстрагента (прежде всего, введением той или иной полярной добавки).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сагдеев К.А., Галлямов Р.Ф., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. // Вестник Казанск. технологич. ун-та. Т. 16. № 12. 2013. С. 20 – 23;
Sagdeev K.A., Gallyamov R.F., Sagdeev A.A., Gumerov F.M. // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. V. 16. N 12. 2013. P. 20 – 23 (in Russian).
2. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.В. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2006. Т. 1. № 2. С. 5 – 12;
Bogdan V.I., Koklin A.E., Kazanskiy V.V. // Sverhkriticheskie flyuidy: teoriya i praktika. 2006. V.1. N 2. P. 5-12 (in Russian).
3. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Федоров Г.И., Харлампики Х.Э., Сагдеев А.А. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2009. Т. 4. № 2. С. 34-52;
Bilalov T.R., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Fedorov G.I., Kharlampidi Kh.E, Sagdeev A.A. // Sverhkriticheskie flyuidy: teoriya i praktika. V. 4. N 2. 2009. P. 34-52 (in Russian).
4. Галлямов Р.Ф., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2010. Т. 5. № 1. С. 40-51;
Gallyamov R.F., Sagdeev A.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R. // Sverhkriticheskie flyuidy: teoriya i praktika. V. 5. N 1. 2010. P. 40-51 (in Russian).
5. Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 65-68;
Galimova A.T., Sagdeev A.A., Gumerov F.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 6. P. 65 – 68 (in Russian).
6. Сагдеев А.А., Галимова (Тухватова) А.Т., Гумеров Ф.М., Каюмов Р.А., Галлямов Р.Ф., Сагдеев К.А., Габитов Ф.Р. Патент РФ № 99340. 2010;
Sagdeev A.A., Galimova A.T., Gumerov F.M., Kayumov R.A., Gallyamov R.F., Sagdeev K.A., Gabitov F.R. RF Patent N 99340. 2010. (in Russian).

Кафедра техники и физики низких температур

УДК 621.927

В.Е. Мизонов, И.А. Балагуров, А.В. Митрофанов

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ СЕГРЕГИРУЮЩИХ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ

(Ивановский государственный энергетический университет)
e-mail: mizonov46@mail.ru

Предложена нелинейная ячеечная математическая модель эволюции распределения компонентов смеси при смешивании более двух компонентов с различными свойствами. Показано, что оптимальное время перемешивания всей смеси значительно отличается от оптимального времени перемешивания по отдельным компонентам. Приведены примеры численного моделирования процесса.

Ключевые слова: многокомпонентная смесь, сегрегация, цепь Маркова, вектор состояния, переходная матрица, однородность смеси

Процессы смешивания дисперсных материалов широко распространены в химической, фармацевтической, строительной и других отраслях промышленности. Качество получаемых смесей, то есть равномерность распределения компонентов по их объему, во многом является критическим фактором, определяющим их потребительские свойства. Математическое моделирование эволюции распределения компонентов при смешивании позволяет минимизировать объем трудоемких экспериментальных поисков рациональных режимов перемешивания, а иногда и выходить на новые конструкции смесителей. Для

описания процесса обычно используются дискретные модели, например, теория клеточных автоматов [1,2] или теория цепей Маркова, теоретические основы приложения которой к моделированию процессов в дисперсных средах изложены в работе [3]. На основе теории цепей Маркова были решены разнообразные задачи моделирования и оптимизации получения бинарных смесей сегрегирующих компонентов [3,4]. Если для определенности положить, что сегрегация обусловлена только разницей в размерах частиц компонентов, то процесс формирования бинарной смеси протекает следующим образом. Первоначально распо-

ложенные наверху зоны смешивания мелкие частицы при создании подвижности частиц перемешиваются с крупными частицами, одновременно опускаясь вниз. Здесь протекает диффузионно-конвективный перенос, причем его диффузионная составляющая ведет к выравниванию распределения компонента по высоте смесителя, а конвективная – к деформации этого распределения. Образовавшиеся пустоты от опускания мелких частиц вниз занимают крупные частицы, что обуславливает их сегрегацию вверх. Основной технологической задачей является определение времени смешивания, когда компоненты наиболее равномерно распределены по высоте зоны смешивания, чтобы в этот момент прекратить процесс. В работе [4] предложена ячеечная модель, позволяющая оценивать это оптимальное время смешивания.

При смешивании трех и более компонентов различной крупности реальная ситуация и ее математическая модель усложняются. Для ее обсуждения и моделирования достаточно рассмотреть смешивание трех компонентов, когда в процессе участвуют частицы средней крупности. Эти частицы, первоначально находящиеся между крупными и мелкими, могут как сегрегировать вниз в среду более крупных частиц, так и подниматься вверх в среду более мелких частиц. При этом скорость сегрегации зависит от того, какой в данный момент состав имеет смесь ниже и выше наблюдаемой зоны смесителя. Моделированию именно такого процесса и посвящена настоящая работа.

Для построения ячеечной модели смешивания разобьем высоту зоны смешивания на m ячеек высотой $\Delta y = H/m$, где H – высота этой зоны. Допустим, что каждая ячейка вмещает единичную объемную порцию компонентов или смеси независимо от ее состава. Будем наблюдать процесс в дискретные моменты времени $t_k = (k-1)\Delta t$, где Δt – продолжительность, а k – номер временного перехода (дискретный аналог времени). В каждый момент времени распределение содержания компонентов по ячейкам охарактеризуем векторами столбцами S_1^k, S_2^k, S_3^k , где индекс 1 отнесен к самому мелкому компоненту. Элементы этих векторов в каждый момент времени должны подчиняться уравнению неразрывности:

$$S_{1j}^k + S_{2j}^k + S_{3j}^k = 1, j=1, \dots, m \quad (1)$$

где j – номер ячейки, отсчитываемый сверху.

Для наглядности описания процесса, разделим эволюцию распределения компонентов в течение одного временного перехода на две стадии. Первой стадией будет диффузионно-конвективный перенос компонентов, в котором участвует только их сегрегация вниз. Она описывается тремя рекуррентными матричными равенствами

$$\begin{aligned} S_1^{k+1} &= P_1^k(S_{1,2,3}^k)S_1^k, \\ S_2^{k+1} &= P_2^k(S_{1,2,3}^k)S_2^k, \\ S_3^{k+1} &= P_3^k(S_{1,2,3}^k)S_3^k, \end{aligned} \quad (2)$$

где P_1, P_2 и P_3 – переходные матрицы, зависящие на каждом временном переходе от состояния смеси в ячейках, окружающих данную ячейку, то есть модель является существенно нелинейной.

Механизм формирования относящихся к сегрегации переходных вероятностей показан на рис. 1. Пусть скорость сегрегации мелкой монофракции в среднюю монофракцию равна v_{12} , в крупную монофракцию – v_{13} , а скорость сегрегации средней монофракции в крупную – v_{23} (считается, что сегрегация фракции самой в себя, а также в более мелкую фракцию отсутствует).

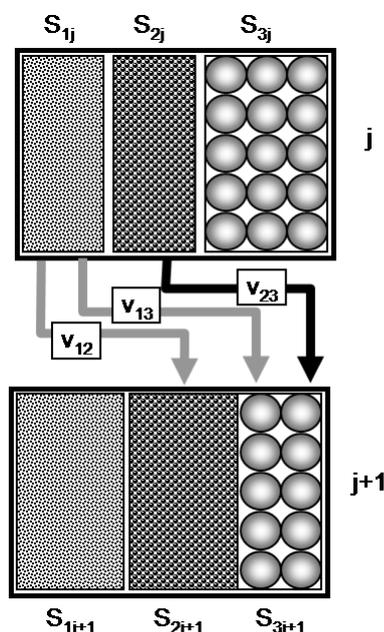


Рис. 1. К механизму сегрегационных переходов
Fig. 1. On mechanism of segregation transitions

Содержащаяся в ячейке j мелкая фракция переходит в содержащуюся в ячейке $j+1$ среднюю фракцию с вероятностью v_{12} и в содержащуюся в ней крупную фракцию с вероятностью v_{13} . Средняя фракция переходит в содержащуюся в ячейке $j+1$ крупную фракцию с вероятностью v_{23} . Переход мелкой фракции в мелкую и средней в среднюю не происходит. Этот механизм предопределяет следующее правило построения элементов переходных матриц: P_1, P_2 и P_3 :

Матрица P_1 :

$$P_{1,j+1,j}^k = d_1 + (1 - S_{1,j+1}^k) \frac{v_{12}S_{2,j+1}^k + v_{13}S_{3,j+1}^k}{S_{2,j+1}^k + S_{3,j+1}^k}, \quad (3)$$

$$P_{1,j,j+1}^k = d_1, \quad (4)$$

Матрица P_2 :

$$P_{2,j+1,j}^k = d_2 + v_{23}(1 - S_{1,j+1}^k - S_{2,j+1}^k), \quad (5)$$

$$P_{2,j,j+1}^k = d_2, \quad (6)$$

Матрица P_3 :

$$P_{3,j,j+1}^k = P_{3,j+1,j}^k = d_3, \quad (7)$$

где d – вероятности диффузионных (симметричных) переходов.

Диагональные элементы во всех матрицах определяются из условия нормировки по столбцам

$$P_{j,j}^k = 1 - P_{j+1,j}^k - P_{j-1,j}^k \quad (8)$$

Однако, рассчитанные по равенству (2) распределения не будут удовлетворять условию неразрывности (1), поскольку все распределения из-за сегрегации получают деформацию в сторону нижних ячеек. Поэтому эта процедура должна быть дополнена описанием перемещения вверх компонентов 2 и 3 для заполнения освобождающегося пространства в верхних ячейках. Будем считать, что в каждой ячейке это пространство заполняется пропорционально содержанию компонентов 2 и 3 в следующей ячейке, что приводит к системе равенств:

$$\Delta S_j^k = 1 - S_{1,j}^{k+1} - S_{2,j}^{k+1} - S_{3,j}^{k+1}, \quad (9)$$

$$S_{2,j}^{k+1} := S_{2,j}^{k+1} + \Delta S_j^{k+1} \frac{S_{2,j+1}^{k+1}}{S_{2,j+1}^{k+1} + S_{3,j+1}^{k+1}} \quad (10)$$

$$S_{3,j}^{k+1} := S_{3,j}^{k+1} + \Delta S_j^{k+1} \frac{S_{3,j+1}^{k+1}}{S_{2,j+1}^{k+1} + S_{3,j+1}^{k+1}}, \quad (11)$$

$$S_{2,j+1}^{k+1} := S_{2,j+1}^{k+1} - \Delta S_j^{k+1} \frac{S_{2,j+1}^{k+1}}{S_{2,j+1}^{k+1} + S_{3,j+1}^{k+1}}, \quad (12)$$

$$S_{3,j+1}^{k+1} := S_{3,j+1}^{k+1} - \Delta S_j^{k+1} \frac{S_{3,j+1}^{k+1}}{S_{2,j+1}^{k+1} + S_{3,j+1}^{k+1}}, \quad (13)$$

$$S_{3,m}^{k+1} := 1 - S_{1,m}^{k+1} - S_{2,m}^{k+1}, \quad (14)$$

где ΔS_j^k – освободившееся пространство в j -й ячейке на k -м временном переходе (в этих формулах используется оператор присвоения $:=$, поскольку все трансформации происходят в течение одного временного перехода).

После такой корректировки распределений условие (1) выполняется автоматически, что легко проверяется прямыми расчетами. Таким образом, модель (1)-(14) полностью описывает эволюцию распределения компонентов в трехкомпонентной смеси. Ниже приведены результаты численных экспериментов с моделью для случая $m=7$ при $v_{12}=0,2, v_{13}=0,3, v_{23}=0,1$ и $d_1=d_2=d_3=0,2$. Начальное распределение компонентов при их загрузке представлено матрицей

$$S_j^0 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}, \quad (15)$$

На рис. 2 показана эволюция распределения каждого из компонентов в процессе смешивания. При отсутствии чисто диффузионного перемешивания ($d_1=d_2=d_3=0$) смесь асимптотически (при $k \rightarrow \infty$) должна перейти в состояние $S_1^\infty = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1]$, $S_2^\infty = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 1 \ 0]$, $S_3^\infty = [1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0]$, что и получается при больших значениях k .

Однако задачей процесса является получение наиболее равномерной смеси. Матрица распределения компонентов в идеальной смеси имеет вид

$$S_j^p \begin{bmatrix} 1/7 & 1/7 & 1/7 & 1/7 & 1/7 & 1/7 & 1/7 \\ 2/7 & 2/7 & 2/7 & 2/7 & 2/7 & 2/7 & 2/7 \\ 4/7 & 4/7 & 4/7 & 4/7 & 4/7 & 4/7 & 4/7 \end{bmatrix}, \quad (16)$$

но оно недостижимо при наличии сегрегации, и задача состоит в том, чтобы найти время (число временных переходов), при котором отклонение реальной смеси от идеальной минимально.

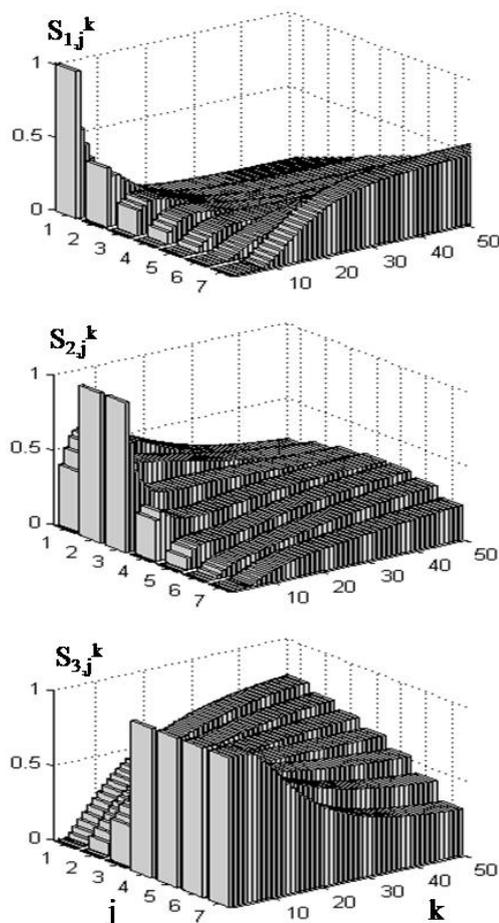


Рис. 2. Эволюция распределения компонентов по высоте смесителя

Fig. 2. Evolution of components distribution over mixer height

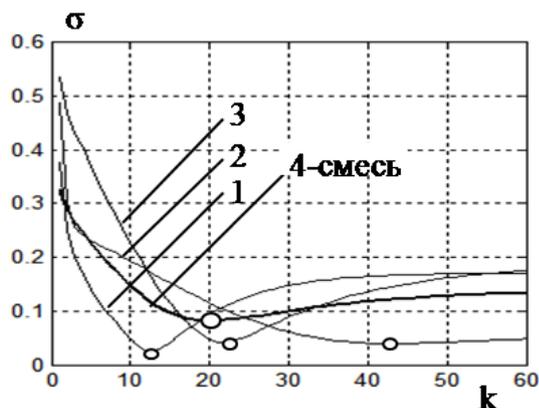


Рис. 3. Эволюция неоднородности распределения компонентов смеси по высоте смесителя (1, 2, 3) и смеси в целом (4)
 Fig. 3. Evolution of components distribution non-homogeneity over mixer height (1, 2, 3) and non-homogeneity of the whole mixture (4)

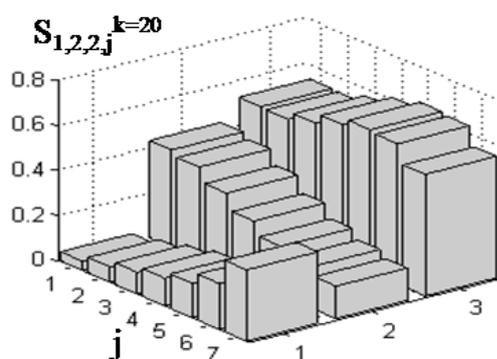


Рис. 4. Распределение компонентов смеси при оптимальном числе переходов
 Fig. 4. Mixture components distribution at the optimal number of transitions

На рис. 3 тонкими линиями показано изменение среднеквадратичного отклонения распределения по высоте смесителя для отдельных компонентов. Для каждого компонента существует оптимальное число переходов, приводящих к наиболее равномерному распределению, но эти

оптимальные числа переходов значительно отличаются друг от друга. Жирной линией показано изменение среднеквадратичного отклонения текущего состояния смеси от идеального распределения (16). Здесь также имеется оптимум, соответствующий 20 временным переходам, причем лучшая равномерность смеси при данных параметрах процесса достигнута быть не может.

На рис. 4 показано это наилучшее распределение, однако из графика видно, что оно далеко от идеального, особенно в самых верхних и в самых нижних ячейках.

Таким образом, можно заключить, что получение качественных многокомпонентных смесей сегрегирующих компонентов в рамках традиционной организации смешивания представляет собой достаточно сложную технологическую задачу, для решения которой нужны специальные конструктивные и режимные решения, позволяющие подавлять негативные последствия сегрегации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №14-01-31177 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бобков С.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2009. Т. 52. Вып. 3. С.109-114;
Bobkov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 109-114 (in Russian).
2. **Бобков С.П., Войтко Ю.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 126-128;
Bobkov S.P., Voiytko Yu.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 105-112 (in Russian).
3. **Berthiaux H., Mizonov V., Zhukov V.** // Powder Technology. 2005. V.157. P. 128-137.
4. **Баранцева, Е.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2009. Т. 52. Вып. 8. С.122-123;
Barantseva, E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 122-123 (in Russian).

С.В. Натарева, Н.Р. Кокина, О.С. Натарева

ТЕПЛОПЕРЕНОС В ТЕЛЕ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ В КОНВЕКТИВНОМ ПОТОКЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: natoret@mail.ru*Приводится математическая модель теплопереноса в теле сферической формы в условиях конвективного подвода теплоты. Адекватность модели проверена на примере нагревания глины.***Ключевые слова:** теплоперенос, теплопроводность, математическая модель

Наиболее простая постановка задачи о нагревании твердого тела состоит в изучении пространственно-временного изменения температуры внутри данного тела. Процесс распространения теплоты в сплошной среде описывается уравнением теплопроводности. Аналитические решения данного уравнения для изотропных тел простых геометрических форм, помещенных в среду с постоянной температурой, приводятся в работе [1]. В реальных условиях в процессе теплообмена между фазами наблюдается изменение температуры не только твердого тела, но и в окружающей среде. Постановка и решение такой задачи с учетом тепловой изоляции граничной поверхности среды рассмотрена в работе [2]. В этом случае для решения уравнения теплопроводности может быть также использован математический аппарат задачи об экстрагировании растворенного вещества из пористого материала в ограниченном объеме раствора [3]. В данной работе рассматривается задача о нагревании однородных тел сферической формы горячим воздухом в нагревательной камере проточного типа. Общее количество теплоты на нагрев воздуха складывается из теплоты, подводимой в основном (внешнем) калорифере, и теплоты, подводимой в дополнительном (внутреннем) калорифере, установленном в нагревательной камере. Одновременно из камеры выводится равное количество отработанного воздуха. Через теплоизолированные стенки камеры происходит потеря теплоты в окружающую среду. Структура движения воздуха в камере описывается моделью идеального перемешивания, что позволяет принять температуру воздуха внутри камеры равной температуре воздуха на выходе из нее. Между шаровой поверхностью тела и горячим воздухом происходит теплообмен по закону Ньютона.

Математическое описание процесса нагревания тела включает следующие уравнения:

- уравнение нестационарного теплопереноса в шаровой частице:

$$\frac{\partial t_{\tau}}{\partial \tau} = a \left[\frac{\partial^2 t_{\tau}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial t_{\tau}}{\partial r} \right]; \quad (1)$$

- уравнение теплового баланса:

$$V_{\Gamma} \rho_{\Gamma} (c_{\Gamma} + c_{\text{в.п.}} x_{\Gamma}) \frac{dt_{\Gamma}}{dt} + V_{\text{м}} \rho_{\text{в.л.м}} c_{\text{в.л.м}} \frac{dt_{\text{ср}}}{dt} = G_{\Gamma} (c_{\Gamma} + c_{\text{в.п.}} x_{\Gamma}) [t_{\Gamma, \text{вх}} - t_{\Gamma}] - K_{\text{о.с.}} F_{\text{ап}} [t_{\Gamma} - t_{\text{о.с.}}(\tau)] + \alpha_{\text{д.т.}} F_{\text{д.т.}} [t_{\text{д.т.}} - t_{\Gamma}]; \quad (2)$$

- начальные и граничные условия:

$$t_{\tau=0} = t_{\text{ср}} = t_{\text{ср.0}}; \quad (3)$$

$$\frac{\partial t_{\tau}}{\partial r} = 0; \quad (4)$$

$$\alpha [t_{\text{д.т.}}(\tau) - t_{\tau} - \lambda \frac{\partial t_{\tau}}{\partial r}]; \quad (5)$$

$$t_{\Gamma} = t_{\Gamma,0}; \quad (6)$$

- уравнение связи между $t_{\text{ср}}(\tau)$ и $t(r, \tau)$:

$$V_{\text{м}} \frac{\partial t_{\text{ср}}}{\partial \tau} = n F_{\text{м}} a \frac{\partial t_{\tau}}{\partial r}; \quad (7)$$

- уравнение для расчета средней температуры по объему шара:

$$t_{\text{ср}} = \frac{3}{r_0} \int_0^{r_0} t_{\tau} r^2 dr, \quad (8)$$

где a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; c – удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; G – массовый расход, $\text{кг}/\text{с}$; K – коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; r – радиальная координата внутри частицы, м ; r_0 – радиус частицы, м ; n – количество частиц материала; F – площадь поверхности, м^2 ; V – объем, м^3 ; t – температура, К ; α – коэффициент теплоотдачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; λ – коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; τ – время, с ; индексы: ап – аппарат; вх – входящий; г – газ; м – материал; о.с. – окружающая среда; ср – средний; 0 – начальный.

Для решения системы уравнений (1) – (8) был использован метод интегральных преобразований Лапласа [4]. Найденное решение имеет следующий вид:

$$t_{\tau} = t_{\text{д.т.}} - \frac{G_{\Gamma} (t_{\text{д.т.}} - t_{\Gamma, \text{вх}}) (c_{\Gamma} + c_{\text{в.п.}} x_{\Gamma}) + K_{\text{о.с.}} F_{\text{ап}} (t_{\text{д.т.}} - t_{\text{о.с.}})}{G_{\Gamma} (c_{\Gamma} + c_{\text{в.п.}} x_{\Gamma}) + K_{\text{о.с.}} F_{\text{ап}} + \alpha_{\text{д.т.}} F_{\text{д.т.}}}$$

$$-\sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n r_0}{\mu_n^2 r} \sin\left(\mu_n \frac{r}{r_0}\right) \exp\left(-\mu_n^2 \frac{at}{r_0^2}\right), \quad (9)$$

где

$$\eta = \frac{r_0^2}{\rho_{\Gamma} V_{\Gamma} a} \left[G_{\Gamma} (\mu_{д.т} - t_{\Gamma.вх}) + \frac{K_{о.с} F_{ап} (\mu_{д.т} - t_{о.с})}{c_{\Gamma} + c_{в.п} x_{\Gamma}} \right],$$

$$\chi = \frac{r_0^2}{\rho_{\Gamma} V_{\Gamma} a} \left(G_{\Gamma} + \frac{K_{о.с} F_{ап} + \alpha_{д.т} F_{д.т}}{c_{\Gamma} + c_{в.п} x_{\Gamma}} \right),$$

$$\sigma = \frac{3\rho_{в.л.м} V_{м} c_{в.л.м}}{\rho_{\Gamma} V_{\Gamma} (c_{\Gamma} + c_{в.п} x_{\Gamma})},$$

$$A_n = \frac{Bi \left[\mu_n (\mu_{д.т} - t_{г.0}) + \chi (-\mu_n^2) (\mu_{д.т} - t_{ср.0}) - \eta \right]}{\left[\frac{1}{2} (-\mu_n^2 + \sigma Bi) + Bi \right] \sin \mu_n + \left[\mu_n - \frac{Bi (-\mu_n^2)}{2\mu_n} \right] \cos \mu_n},$$

$Bi = \frac{\alpha r_0}{\lambda}$ – число Био; μ_n – корни характеристического уравнения:

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{\mu (-\mu^2 + \sigma Bi)}{\sigma Bi + (-\mu^2) (-Bi)}. \quad (10)$$

Уравнение (9) позволяет рассчитать распределение температуры внутри сферической частицы в любой момент времени.

Среднее значение температуры в теле сферической формы определяется интегрированием распределения (9) с помощью уравнения (8), что приводит к следующему результату:

$$t_{ср} = t_{д.т} - \frac{G_{\Gamma} (\mu_{д.т} - t_{\Gamma.вх}) (c_{\Gamma} + c_{в.п} x_{\Gamma}) + K_{о.с} F_{ап} (\mu_{д.т} - t_{о.с})}{G_{\Gamma} (c_{\Gamma} + c_{в.п} x_{\Gamma}) + K_{о.с} F_{ап} + \alpha_{д.т} F_{д.т}} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3A_n (\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n)}{\mu_n^4} \exp\left(-\mu_n^2 \frac{at}{r_0^2}\right). \quad (11)$$

Для проверки адекватности разработанной математической модели реальному процессу были проведены экспериментальные исследования процесса нагревания частиц глины в лабораторной нагревательной камере, описание и основные размеры которой приведены в работе [5]. В камеру помещали 20 образцов воздушно-сухой глины сферической формы с диаметром 20 мм и начальной температурой 20 °С. После включения вентилятора, установленного внутри камеры, в нее подавался горячий воздух из основного калорифера и включался дополнительный калорифер. Расход воздуха составлял 6 м³/ч. Температура горячего воздуха, поступающего в нагревательную камеру, устанавливалась 90 °С. Температура поверхности дополнительного калорифера принималась равной 100, 150 и 200 °С. Все частицы глины нагревались при одинаковых условиях. Они обдувались потоком воздуха со скоростью 2.7 м/с. При проведении

экспериментов проводили измерения температуры воздуха на входе в камеру, внутри камеры и на выходе из камеры. Температуру поверхности дополнительного калорифера измеряли пирометром Fluke 62 MAX. Температуру внутри тела замеряли с помощью термодатчиков, помещенных на различную глубину. На основании последних данных рассчитывали среднее значение температуры материала по уравнению (8). Потери теплоты через стенки камеры в окружающую среду не превышали в среднем 21 % от общего количества теплоты, подводимой в камеру. Принятые для расчетов характеристики глины имели следующие значения [6]: плотность – 1700 кг/м³; удельная теплоемкость – 840 Дж/(кг·К), коэффициент теплопроводности – 0.8 Вт/(м·К), коэффициент температуропроводности – 5.6·10⁻⁷ м²/с.

Коэффициент теплоотдачи α , входящий в критерий Био, рассчитывали из следующего критериального уравнения [7]:

$$Nu = 0.37 Re^{0.3}, \quad 17 < Re < 10^4 \quad (12)$$

где $Nu = \frac{\alpha d_M}{\lambda_{\Gamma}}$ – число Нуссельта; $Re = \frac{\omega d_M}{\nu}$ – число Рейнольдса; d_M – диаметр частицы, м; ν – коэффициент кинематической вязкости воздуха, м²/с; ω – скорость движения воздуха, м/с.

Коэффициент теплоотдачи $\alpha_{о.м}$ от поверхности дополнительного (внутреннего) калорифера к горячему воздуху и коэффициент теплопередачи $K_{о.с}$ от горячего воздуха к наружному воздуху через теплоизолированную стенку камеры находили по известным уравнениям, приведенным в работе [8].

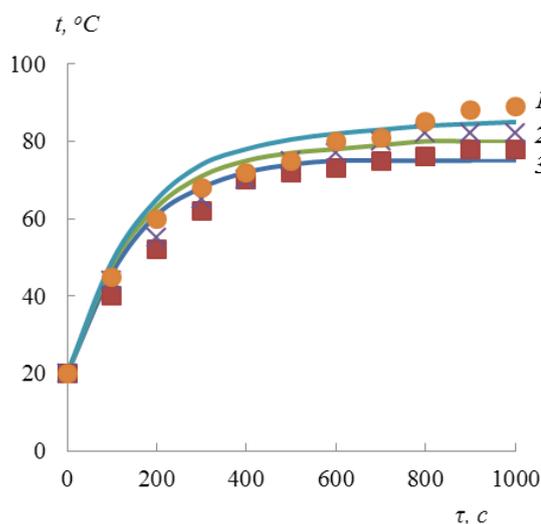


Рис. 1. Температурные кривые нагрева глины: линии – расчетные данные, точки – экспериментальные данные; температура поверхности дополнительного калорифера, °С: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 200

Fig. 1. Temperature curves of clay heating: lines – calculated data, points – experimental data; temperature of surface of additional heater, °C: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 200

На рис. 1 приведены в сравнении рассчитанные на ЭВМ и экспериментально найденные кривые нагрева частиц глины при различных температурах поверхности дополнительного калорифера. Из температурных кривых видно, что скорость процесса нагрева глины возрастает с повышением температуры дополнительного калорифера. Нагрев глины завершается в среднем за 1000 секунд. После этого времени температура глины становится равной температуре воздуха на выходе из нагревательной камеры.

На рис. 2 изображены расчетные нестационарные профили температуры по радиусу частицы при температуре поверхности дополнительного калорифера равной 100 °С.

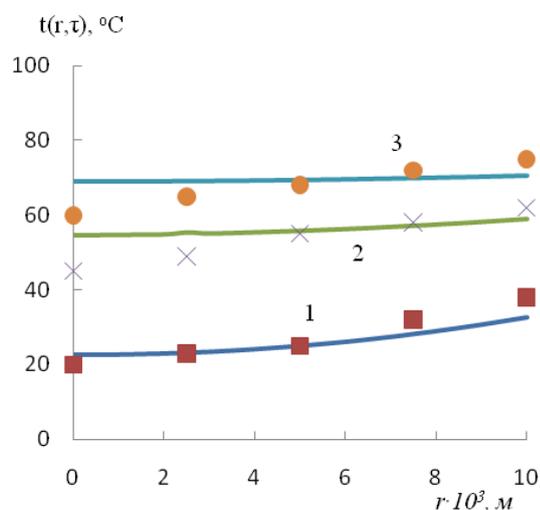


Рис. 2. Поля распределения температуры по радиусу частицы материала: линии – расчетные данные, точки – экспериментальные данные; время τ , с: 1 – 20; 2 – 150; 3 – 300

Fig. 2. Fields of temperature distribution on material particle radius: lines – calculated data, points – experimental data; time, τ , s: 1 – 20; 2 – 150; 3 – 300

Из сравнения экспериментальных данных и результатов вычислений можно сделать вывод об их удовлетворительной сходимости и рекомендовать полученные уравнения для практического применения. С помощью данных уравнений срав-

нительно легко возможно проанализировать влияние расхода воздуха, прихода теплоты от основного (внешнего) и дополнительного (внутреннего) нагревателей воздуха, потерь теплоты в окружающую среду и других характеристик на скорость нагрева материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лыков А.В.** Теория теплопроводности. М.: Высш. школа. 1967. 600 с.;
Lykov A.V. The heat conductivity theory. M: Vysshaya Shkola. 1967. 600 p. (in Russian).
2. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Теоретическая физика: Учебное пособие. Т. VI. Гидродинамика. М.: Наука. Гл. ред. физ-мат. лит. 1986. 736 с.;
Landau L. D., Lifshitz E. M. Theoretical Physics: Textbook. V. 6. Hydrodynamics. M.: Nauka. Gl. red. fiz-mat. lit. 1986. 736 p. (in Russian).
3. **Аксельруд Г.А.** Массообмен в системе твердое тело – жидкость. Львов: Изд-во Львовск. ун-та. 1970. 186 с.;
Akselrud G. A. Mass transfer in a system of solid body - liquid. Lvov: Publishing house Lvov. Un-t. 1970. 186 p. (in Russian).
4. **Диткин В.А., Прудников А.П.** Справочник по операционному исчислению. М.: Высш. школа. 1965. 465 с.;
Ditkin V. A., Prudnikov A.P. Handbook on operational calculation. M.: Vysshaya Shkola. 1965. 465 p. (in Russian).
5. **Натареев С.В., Венкин Е.Н., Натарева О.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 104 – 108;
Natareev S.V., Venkin E.N., Natareva O.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 3. P. 104 – 108 (in Russian).
6. **Краснощечков Е.А., Сукомел А.С.** Задачник по теплопередаче. М.: Энергия. 1980. 288 с.;
Krasnoshchekov E.A., Sukomel A.S. Task collection on heat transfer. M.: Energiya. 1980. 288 p. (in Russian).
7. **Уонг Х.** Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров: Справочник. М.: Атомиздат. 1979. 216 с.;
Wang H. Basic formulas and data on heat transfer for engineers: Handbook. M.: Atomizdat. 1979. 216 p. (in Russian).
8. **Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.** Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М.: ООО «РусМедиаКонсалт». 2004. 576 с.;
Pavlov K.F., Romankov P. G., Noskov A.A. Examples and tasks on course of processes and devices of chemical technology. M.: ООО RusMediaKonsalt. 2004. 576 p. (in Russian).

Кафедра машин и аппаратов химических производств

В.А. Бадоев, М.В. Волков, М.Ю. Таршис, А.И. Зайцев

К РАСЧЕТУ ПАРАМЕТРОВ ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ БАРАБАНЕ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: bbbvvvaa@mail.ru

Получено уравнение свободной поверхности сыпучего материала, находящегося в барабанном устройстве при его работе в режиме переката. Определены области характерного поведения материала.

Ключевые слова: сыпучий материал, барабан, области характерного поведения

В различных отраслях химической промышленности и в целом ряде других отраслей широко распространены аппараты с вращающимися цилиндрическими барабанами, которые используются для измельчения, смешивания, сушки и некоторых других процессов переработки сыпучих материалов. Одним из энергетически выгодных режимов работы барабанного устройства является режим переката. При работе устройства в этом режиме в сечении сыпучего материала можно указать две области его характерного поведения. В области, непосредственно прилегающей к рабочей поверхности, проскальзывание слоев материала отсутствует, и он движется как твердое тело (область I), а в верхней области (II) наблюдается развитое проскальзывание (рис. 1).

В работе [1] предполагается, что при движении сыпучего материала по гладкой рабочей поверхности, его реологические свойства описываются исходя из макроскопического закона внутреннего трения Кулона [1,2]. В качестве основного соотношения используется условие предельного равновесия. Сыпучий материал рассматривается как сплошная однородная среда, находящаяся в равновесии, возможный сдвиг слоев осуществляется вдоль линий скольжения, соответствующих условию максимального значения касательных напряжений вдоль этих линий, и выполняется принцип симметрии касательных напряжений. Для определения уравнения общей границы областей I и II рассматривается движение единичного элемента, находящегося на ней. При этом уравнение общей границы может быть приведено к виду

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{\omega^2 \cdot r(x, \varphi) \cdot q(x, \varphi)}{g \cdot \sqrt{1 + q(x, \varphi)^2} + \omega^2 \cdot r(x, \varphi)}, \quad (1)$$

где ω – угловая скорость вращения барабана; функции $r(x, \varphi)$ и $q(x, \varphi)$ определяются выражениями

$$r(x, \varphi) = \sqrt{x^2 + (R \cos \delta - \varphi)^2}, \quad (2)$$

$$q(x, \varphi) = \frac{f \cdot (R \cos \delta - \varphi) + x}{R \cos \delta - \varphi - f \cdot x}, \quad (3)$$

а f – коэффициент внутреннего трения среды, который связан с углом естественного откоса θ выражением:

$$f = \operatorname{tg} \theta, \quad (4)$$

Начальные условия для решения уравнения (1) поставим исходя из того, что общая граница областей I и II проходит через точку пересечения линии свободной поверхности материала в неподвижном барабане с поверхностью барабана:

$$x = R \sin \delta, \quad \varphi = 0 \quad (5)$$

В работе [1] экспериментально установлено, что профиль скорости в области II может быть описан линейной зависимостью от координаты y . Это приводит к следующим формулам для проекций скоростей в области II:

$$v_x(x, y) = \omega \cdot (R \cos \delta - \varphi(x)) - a(y - \varphi(x)), \quad (6)$$

$$v_y(x, y) = \omega x - a \cdot \varphi'(x)(y - \varphi(x)), \quad (7)$$

где коэффициент a определяется выражением

$$a / \omega = \beta(f) / Fr, \quad (8)$$

где $\beta(f)$ – некоторая константа, зависящая от физико-механических свойств сыпучей среды и определяющаяся экспериментально, $Fr = \omega / \omega_{кр}^2$ – число Фруда.

Уравнение свободной поверхности сыпучего материала определим исходя из равенства расходов в областях характерного поведения. Расчетная схема показана на рис. 1.

Расход материала в некотором сечении, определяемом координатой x , записывается в виде:

$$Q(x) = \rho \int_{y_{\min}(x)}^{y_{\max}(x)} v_x(x, y) dy, \quad (9)$$

где ρ – плотность материала; $y_{\min}(x)$, $y_{\max}(x)$ – соответственно минимальное и максимальное значение координаты y в сечении.

В области I материал совершает вращательное движение и в выбранной системе координат проекция скорости v_x определяется выражением:

$$v_x = \omega \cdot (R \cos \delta - y). \quad (10)$$

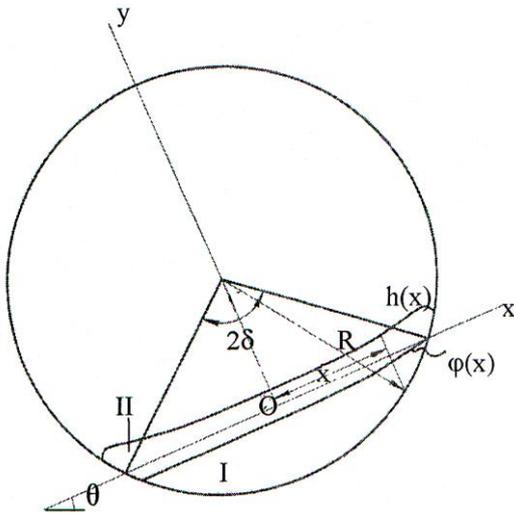


Рис. 1. Расчетная схема к определению областей характерного поведения сыпучего материала во вращающемся барабане
 Fig. 1. The calculation scheme on determination of areas of characteristic behavior of a grain material in a rotating drum

Для сечения с заданной координатой x для величин $y_{min}(x)$, $y_{max}(x)$ в области I получим:

$$\begin{aligned} y_{min}(x) &= -\sqrt{R^2 - x^2} + R \cdot \cos \delta; \\ y_{max}(x) &= \varphi(x). \end{aligned} \quad (11)$$

В области II получим:

$$y_{min}(x) = \varphi(x), \quad y_{max}(x) = h(x), \quad (12)$$

где $h(x)$ – уравнение свободной поверхности.

С учетом формул (9) – (12) получим:

$$\begin{aligned} &\int_{-\sqrt{R^2 - x^2} + R \cos \delta}^{\varphi(x)} \omega(R \cos \delta - y) dy = \\ &= - \int_{\varphi(x)}^{h(x)} [\omega(R \cos \delta - \varphi(x) - a(y - \varphi(x)))] dy \end{aligned} \quad (13)$$

После несложных преобразований получим уравнение для определения свободной поверхности:

$$\frac{a}{\omega} [h(x) - \varphi(x)]^2 - 2a_1(x) \cdot [h(x) - \varphi(x)] - a_2(x) = 0, \quad (14)$$

где

$$a_1(x) = R \cos \delta - \varphi(x), \quad (15)$$

$$a_2(x) = R^2 - x^2 - (R \cos \delta - \varphi(x))^2 \quad (16)$$

Решая уравнение (14), окончательно получим

$$h(x) = \varphi(x) + \frac{\omega}{a} [a_1(x) + \sqrt{a_1^2(x) + \frac{a}{\omega} a_2(x)}] \quad (17)$$

На рис. 2 показано поперечное сечение, расчетная ($h(x)$) и экспериментальная ($h^{\circ}(x)$) кривые свободной поверхности, общая граница областей характерного поведения ($\varphi(x)$) сыпучего

материала, находящегося во вращающемся барабане, при угловой скорости его вращения $\omega = 0,6\omega_{кр}$, где $\omega_{кр} = \sqrt{g/R}$.

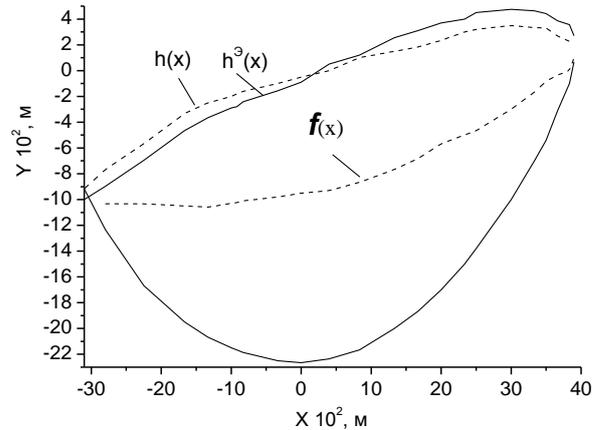


Рис. 2. Поперечное сечение сыпучего материала, находящегося во вращающемся барабане ($\omega = 0,6\omega_{кр}$; $R = 0,4$ м; $2\delta = 120^\circ$)
 Fig. 2. Cross section of a grain material in a rotating drum ($\omega = 0,6\omega_{кр}$; $R = 0,4$ м; $2\delta = 120^\circ$)

Отношение площадей поперечных сечений областей характерного поведения сыпучего материала является параметром, характеризующим интенсивность процесса [3]. Области характерного поведения сыпучего материала ограничены линией рабочей поверхности ($R(x) = R$), линией свободной поверхности ($h(x)$) и разделены линией общей границы $\varphi(x)$. Их площади могут быть легко определены численными методами или методами дифференциального исчисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кравцов А.В.** Метод расчета ленточной машины для нанесения покрывающих составов и гранулирования сыпучих материалов. Дис. к т.н. Ярославль: ЯГТУ. 1987. 153 с.;
Kravtsov A.V. The calculation method of the tape machine for drawing covering structures and grain materials granulating. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Yaroslavl. YSTU. 1987. 153p. (in Russian).
2. **Таршис М.Ю., Мурашов А.А., Зайцев А.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. Вып. 1. С. 108-112;
Tarshis M.Yu., Murashov A.A., Zaitsev A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1989. V. 32. N 1. P. 108-112 (in Russian).
3. **Бытев Д.О.** Основы теории и методы расчета оборудования для переработки гетерогенных систем в дисперсно-пленочном состоянии. Дис. ... д. т. н. Ярославль: ЯГТУ. 1995. 545 с.;
Bytev D.O. Bases of the theory and methods of calculation of the equipment for processing heterogeneous systems in a disperse-film state. Dissertation for doctor degree on technical sciences. Yaroslavl. YSTU. 1995. 545p. (in Russian).

Кафедра теоретической механики

Ф.Ф. Чаусов

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ИЗ РАСТВОРОВ ОТ СТЕПЕНИ ПОКРЫТИЯ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБИРУЕМОЙ ПРИМЕСЬЮ В ОКРЕСТНОСТИ ЕЕ КРИТИЧЕСКОГО ЗНАЧЕНИЯ

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

Исследована зависимость скорости кристаллизации от концентрации адсорбируемой примеси и степени покрытия поверхности в окрестности критического значения последней. Проведенный анализ объясняет расхождение экспериментальных данных с теоретическими оценками, даваемыми моделью протекания, которые оказываются несколько заниженными.

Ключевые слова: рост кристаллов, кристаллизация из раствора, влияние примесей, перколяционный переход, критические индексы перколяции

Применение адсорбируемых примесей (в частности, хелатирующих агентов) для ингибирования роста кристаллов малорастворимых солей из растворов (например, жестких природных вод) получило распространение в нефтегазодобывающей промышленности, энергетике, металлургии и других отраслях промышленности. Вместе с тем, закономерности влияния адсорбируемых примесей на кинетику кристаллизации изучены не полностью. Углубление понимания закономерностей влияния объемной и поверхностной концентрации примесей на скорость роста кристаллов позволит повысить эффективность борьбы с солеотложениями в нефтепромысловом, энергетическом и другом технологическом оборудовании и, следовательно, повысить надежность и безотказность работы последнего.

Автором были предложены теоретические модели влияния адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из растворов в двух случаях: в случае, когда пересыщение раствора σ мало (точнее, удовлетворяет условию):

$$\sigma \ll \delta v_m / a k_B T,$$

где δ – поверхностная энергия ступени роста, Дж/м², v_m – объем структурной единицы кристалла, м³, a – период кристаллической решетки, м, k_B – константа Больцмана, Дж/К, T – абсолютная температура, К) [1]; и в случае, когда пересыщение раствора, напротив, велико (σ порядка десятков и сотен) [2]. Показано, что как в первом, так и во втором случае имеет место хорошее качественное согласие с литературными данными по влиянию примесей на кинетику роста кристаллов. Основным количественным критерием влияния примеси на скорость роста кристаллов является критическая концентрация примеси C_C . При концентрации примеси ниже C_C степень покрытия по-

верхности Θ частицами примеси ниже критической величины Θ_C , а доля свободных для застраивания солью ячеек кристаллической решетки x больше, чем порог перколяции на двумерной решетке x_C . Согласно теории перколяции, на двумерной решетке, в этом случае, происходит свободное движение ступеней роста по кристаллической грани и, соответственно, более или менее интенсивный рост кристаллов. При концентрации примеси выше C_C имеют место соотношения $\Theta > \Theta_C$ и $x < x_C$, вследствие чего свободное движение ступеней роста по кристаллической грани невозможно и скорость роста кристаллов, согласно ранее предложенным теоретическим моделям, равна нулю. Эти теоретические модели приводят к выводу о том, что при критической степени покрытия поверхности Θ_C переход происходит скачкообразно. Расчетные значения Θ_C , даваемые предложенными моделями, удовлетворительно согласуются с экспериментальными [3, 4].

Вместе с тем, можно отметить, что расчетные значения Θ_C оказываются несколько заниженными по сравнению с экспериментальными [2]. Можно сделать вывод, что на практике рост кристаллов продолжается и при величине степени покрытия поверхности несколько больше теоретического значения Θ_C . Кроме того, из физических соображений, зависимость скорости роста кристаллической грани $w(\Theta)$ от степени покрытия Θ должна быть непрерывной. Это побуждает провести более тщательное исследование поведения зависимости $w(\Theta)$ в окрестности критического значения $\Theta = \Theta_C$.

Характер распределения неблокированных и блокированных ячеек на кристаллической грани при различных значениях x схематически показан на рис. 1. Приведены полученные методом Монте-

Карло реализации распределения Пуассона [1] при различных значениях x . При $x=0,7 > x_C$ (рис. 1а) на грани существует кластер, состоящий из примыкающих друг к другу неблокированных ячеек и простирающийся по всей кристаллической грани. Он условно называется бесконечным кластером (практически размер кластера не может превосходить размер грани и поэтому является конечным). Наряду с бесконечным кластером, обозначенным на рис. 1, а символом ∞ , на грани присутствуют конечные кластеры, состоящие из различного числа примыкающих друг к другу неблокированных ячеек и для наглядности обозначенные на рис. 1а различными числами. Основное значение для процесса роста кристалла при $x > x_C$ имеет бесконечный кластер, который содержит достаточное количество источников ступеней роста – дислокаций и ребер кристалла. Поэтому скорость нормального роста кристалла w определяется скоростью движения ступеней роста v (м/с), для которой справедливо соотношение $v \sim k_B T \ln \sigma$ [5]. Таким образом, при $x > x_C$ нормальная скорость роста $w \propto \ln \sigma$. При $x=0,4 < x_C$ (рис. 1б) картина принципиально отличается от предыдущего случая: бесконечный кластер отсутствует, существуют только конечные кластеры. Распространение ступеней роста от источников по кристаллической грани невозможно, следовательно, решающую роль в процессе роста играет образование поверхностных зародышей элементарных слоев роста на атомно-гладкой поверхности в пределах каждого кластера. В этом случае w существенно зависит не только от скорости движения ступеней роста v , но и от размера свободного для застраивания участка грани и интенсивности образования двумерных зародышей J ($\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$), которая удовлетворяет выражению $J \sim (\ln \sigma)^{1/2} \exp(-\pi v_m \delta^2 a / k_B^2 T^2 \ln \sigma)$ [5].

В классической модели Колмогорова [6] рассматривается участок грани, имеющий форму круга с радиусом R (м), ступень роста высотой h_S (м), а величины J и v считаются не зависящими от времени и расстояния, пройденного ступенью роста. В этом случае среднее время застраивания грани одним зародышем есть $\tau_1 = R/v$, а среднее время между образованием двух зародышей на грани составит $\tau_2 = (\pi R^2 J)^{-1}$. Отношение этих времен $\tau = \tau_1 / \tau_2$ составит симплекс временного подобию – безразмерный параметр:

$$\tau = \pi R^3 J / v \quad (1)$$

Значению $\tau=1$ соответствует критический размер участка:

$$R_C = (v / \pi J)^{1/3} \quad (2)$$

Для участков малого размера $R \ll R_C$ значение параметра $\tau \ll 1$ и время между образованием зародышей оказывается достаточным, чтобы

образовавшийся зародыш полностью застроил доступный участок. Поэтому скорость нормального роста грани составляет:

$$w = h_S \pi R^2 J \sim h_S \pi R^2 (\ln \sigma)^{1/2} \exp(-\pi v_m \delta^2 a / k_B^2 T^2 \ln \sigma), \quad (3)$$

где h_S – высота ступени роста, м. При значительном пересыщении σ , когда экспонента в выражении (3) имеет порядок единицы, $w \propto (\ln \sigma)^{1/2}$. Если же размер грани велик ($R \gg R_C$), то параметр $\tau \gg 1$, то есть среднее время застраивания грани значительно превосходит среднее время между образованием зародышей. В результате на грани постоянно присутствует множество растущих зародышей и сплошной слой образуется вследствие слияния движущихся ступеней роста. В этом случае скорость нормального роста грани

$w = h_S (v^2 J)^{1/3} \sim h_S (k_B T)^{2/3} (\ln \sigma)^{5/6} \exp(-\pi v_m \delta^2 a / 3 k_B^2 T^2 \ln \sigma)$, (4) и при значительном пересыщении $w \propto (\ln \sigma)^{5/6}$. Таким образом, при ($R \gg R_C$) скорость нормального

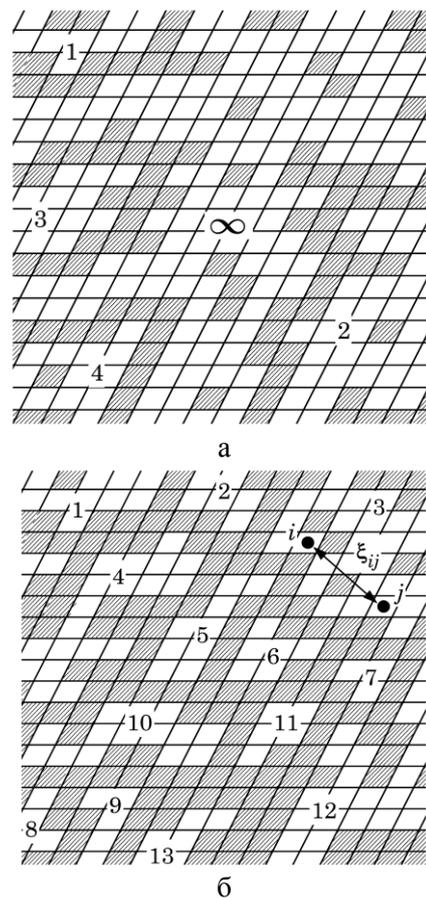


Рис. 1. Реализации случайного распределения блокированных примесью ячеек на поверхности кристаллической грани при различных значениях x : а) $x=0,7$ б) $x=0,4$. Символом ∞ обозначен бесконечный кластер; цифрами 1, 2, ... – конечные кластеры различных размеров; ξ_{ij} – расстояние между ячейками i и j , принадлежащими одному и тому же кластеру.
Fig. 1. Realizations of random distribution of the hindered cells on a surface of a crystalline face in a case of different values of x : а) $x=0,7$; б) $x=0,4$. By the character ∞ designated the infinite cluster; in digits 1, 2, ... – finite clusters of the different sizes; ξ_{ij} – distance between cells i and j , belongs to the same cluster

роста грани не зависит от R , а при ($R \ll R_C$) быстро, как R^2 , убывает с уменьшением R .

Сибиревым и Дубровским предложена [7] модифицированная модель Колмогорова, позволяющая описать зависимость нормальной скорости роста кристаллической грани от ее размера R непрерывной функцией

$$w = h_s v / R Y(\tau), \quad (5)$$

где $Y(\tau)$ – решение уравнения $\tau F(y) = 1$, а функция $F(y)$ имеет вид

$$F(y) = \begin{cases} (1/3)y^3 - (3/32)y^4 - (1/80)y^5 + \\ + (1/192)y^6, & y \leq 2 \\ y - 0.9, & y > 2 \end{cases}$$

Выражение (5) в случаях $R \ll R_C$ и $R \gg R_C$ принимает вид, соответственно, (3) и (4).

Конечные кластеры имеют сложную фрактальную форму [8], сильно отличающуюся от круга. Поэтому для определения эффективного размера конечного кластера необходимо ввести метрику, адекватно распространяющую результаты модели Колмогорова на участки произвольной формы. В качестве таковой в настоящей работе вводится среднее квадратичное расстояние между ячейками, относящимися к q -му кластеру:

$$\langle \xi_q \rangle = \left(\frac{1}{2N_q} \sum_{i,j \in q} \xi_{i,j}^2 \right)^{1/2} \quad (6)$$

где N_q – количество ячеек, принадлежащих q -му кластеру, $\xi_{i,j}$ – расстояние между ячейками i и j , принадлежащими q -му кластеру (коэффициент 2 в знаменателе обусловлен тем, что расстояние между каждой парой ячеек считается дважды – как $\xi_{i,j}$ и как $\xi_{j,i}$). Для кластера, вписанного в круг, радиус которого R много больше размеров ячейки, величина $\langle \xi_q \rangle \sim R$. Усредняя значение $\langle \xi_q \rangle$ по всем конечным кластерам, получим средний размер конечного кластера:

$$\Xi = \frac{1}{N} \sum_q \langle \xi_q \rangle,$$

где N – количество кластеров. В окрестности точки $x = x_C$ зависимость среднего размера конечного кластера Ξ от x описывается выражением степенного вида

$$\Xi(x) = |x - x_C|^{-\nu}, \quad (7)$$

где ν – критический индекс корреляционной длины, зависящий только от евклидовой размерности E пространства [8]. Для задачи протекания на двумерной решетке ($E=2$) критический индекс $\nu=4/3$ [8,9]. Подставляя величину $\Xi(x)$ вместо R в выражение (5), получим зависимость нормальной скорости роста кристалла w от x :

$$w(x) = h_s v / \Xi(x) Y(\tau), \quad (8)$$

где $\tau = \tau \Xi^3 J / v$ – модифицированный симплекс временного подобия (1). Зависимость $w_0(x)$, где $w_0 = w(x)/w(1)$ – относительная скорость роста, приведена на рис. 2а, а зависимости $w_0(\Theta)$ и $w_0(C)$, полученные с учетом изотермы адсорбции Генри, приведены на рис. 2б.

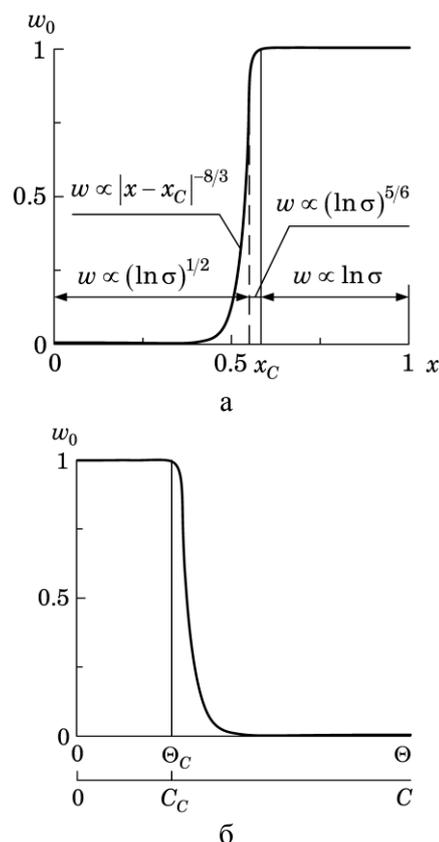


Рис. 2. Зависимость относительной скорости нормального роста кристаллической грани $w_0 = w(x)/w(1)$: а) от относительной доли не заблокированных ячеек x ; б) от степени покрытия поверхности Q и концентрации примеси в растворе C
Fig. 2. Dependence of the relative rate of normal growth of a crystalline face $w_0 = w(x)/w(1)$ on the relative part of available cells x , degree of surface covering Q and concentration of impurity in solution C

Анализ полученных зависимостей показывает, что они являются непрерывными в точке $x = x_C$. При $x > x_C$ рост кристалла идет по механизму послойной застройки бесконечного кластера, поэтому скорость роста практически равна скорости роста кристалла в отсутствие примеси ($w_0 = 1$), а $w \propto \ln \sigma$ (рис. 2а). При $x \leq x_C$, в области значений x , соизмеримых с x_C , зависимость $w_0 = w(x)/w(1)$ описывается уравнением (9). Для значений x , близких к x_C , размеры конечных кластеров велики, что приводит к результату $w_0 = 1$, $w \propto (\ln \sigma)^{5/6}$. С уменьшением x размеры конечных кластеров, согласно выражению (7), быстро убывают до величин $\Xi \ll R_C$, вследствие чего в этой области w_0 убыва-

ЛИТЕРАТУРА

ет с уменьшением x , как $|x-x_c|^{-8/3}$, а $w \propto (\ln \sigma)^{1/2}$. При $x \ll x_c$ размеры и количество кластеров, доступных для роста кристалла, очень малы, поэтому $w_0 \rightarrow 0$. Аналогичный, но обращенный характер имеют зависимости $w_0(\Theta)$ и $w_0(C)$ (рис. 2б). Видно, что значения Θ и C , при которых $w_0 \rightarrow 0$, выше, чем Θ и C_c соответственно. Это объясняет приведенные в работе [2] расхождения между теоретической оценкой и экспериментальными данными.

Следовательно, практическое прекращение кристаллизации ($w_0 \rightarrow 0$) достигается при значениях $\Theta > \Theta_c$ и $C > C_c$. Это подтверждает вывод, сделанный на основе сопоставления теоретических оценок и экспериментальных данных.

Практическое значение полученных результатов для защиты технологического оборудования от обрастания кристаллами малорастворимых солей заключается в том, что для эффективной защиты технологического оборудования недостаточно добиться критической степени покрытия поверхности кристалла ингибитором Θ_c , которой соответствует концентрация ингибитора в водной среде C_c . Для подавления роста кристаллов малорастворимых солей требуется ввести дополнительное количество ингибитора, обеспечивающее подавление латеральной кристаллизации в конечных кластерах на поверхности зародышей кристаллов.

Автор выражает благодарность С.С. Савинскому за полезные советы и конструктивное обсуждение.

Кафедра физики твердого тела

1. **Чайсов Ф.Ф.** // Теоретич. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 2. С. 189 – 199;
Chausov F.F. // Theoretical foundations of Chemical Engineering. 2008. V. 42. N 2. P. 179 – 186.
2. **Чайсов Ф.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 32 – 37;
Chausov F.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 32 – 37 (in Russian).
3. **Tomson M.B., Fu G., Watson M. A., Kan A.T.** SPE Oil-field scale symposium. Aberdeen. 2002. P. 120 – 131.
4. **Дрикер Б.Н., Смирнов С.В., Цирульникова Н.В., Рудомин М.В., Крутикова Н.И.** Материалы конф. “Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования”. М.: ГосНИИ “ИРЕА”. 2003. С. 6;
Driker B.N., Smirnov S.V., Tsirul'nikova N.V., Rudomino M.V., Krutikova N.I. Proceedings of Konf. “Modern technologies of water preparing and equipments protection from corrosion and scale formation”. M.: GOSNII “IREA”. 2003. P. 6 (in Russian).
5. **Чернов А.А.** Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука. 1980;
Chernov A.A. Modern Crystallography III. Crystal Growth. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
6. **Колмогоров А.Н.** // Изв. АН СССР. Сер. Математическая. 1937. Т. 1. Вып. 3. С. 355 – 359;
Kolmogoroff A. // Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Mat. 1937. V. 1. N 3. P. 355 – 359 (in Deutsch).
7. **Сибирев Н.В., Дубровский В.Г.** // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 18. С. 79 – 86;
Sibirev N.V., Dubrovskiy V.G. // Technical Physics Letters. 2004. V. 30. N 9. P. 791 – 794.
8. **Федер Е.** Фракталы. М.: Мир. 1991. 260 с.;
Feder J. Fractals. N.-Y. – London: Plenum Press. 1988. 283 p.
9. **Дьюар Р., Харрис С.** // Труды VI международного симпозиума по фракталам в физике. Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. М.: Мир. 1988. С. 203;
Dewar R., Harris C.K. // Proceedings of the VI Trieste International Symposium on Fractals in Physics. Ed. L. Pietronero, E. Tosatti. M.: Mir. 1986. P. 240 (in Russian).

А.Г. Нагиев, Дж.И. Мамедов, Н.А. Гулиева

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА И АДСОРБЦИИ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ НА ОСНОВЕ ФРАКТАЛА «ДЕНДРИТ»

(Сумгаитский государственный университет)
e-mail:nashfn@hotmail.ru

В качестве статистических эквивалентов высокопористых катализаторов и адсорбентов предлагается в рассмотрение совокупность дендритовых агрегатов с различными диаметрами входных отверстий на их поверхности. Разрабатывается модель дендрита в классе фракталов. Предлагается подход для связывания параметров фрактальных структур с кинетическими параметрами процесса переноса в пористой среде на основе модели «псевдоканала». Эффективность применения концепции фракталов проявляется в том, что эти модели позволяют не только имитировать равновесные явления в пористых средах, но и пригодны для включения их фрактальных параметров в дифференциальные уравнения динамики.

Ключевые слова: высокопористые катализаторы, адсорбция, фракталы, математическое моделирование массообменных процессов

К настоящему времени накоплен достаточный объем экспериментального материала, который говорит о древовидном (дендритовом) характере организации микрочастиц в кластеры в строении ряда веществ [1-3]. Не лишены экспериментальных подтверждений также предположения о фрактальности структуры высокопористых сред [4-8], которая представима в виде дендритовых образований [9]. Воспроизведение наиболее вероятных картин внутреннего строения пористой среды в виде фрактальных структур может способствовать эффективной параметризации высокопористой среды, а главное, возможности включения фрактальных параметров среды в дифференциальные уравнения динамики процессов диффузии и адсорбции. В связи с этими вопросами, в научной литературе все чаще встречаются попытки связать основной характеристический параметр – фрактальную размерность пористой среды – с кажущимися кинетическими параметрами этих процессов. Именно к этому вопросу единого подхода пока не существует.

Целью настоящей работы является вывод основных формул для определения параметров дендритов как фрактальных структур и проработка вопросов их связывания с кинетическими параметрами нестационарных процессов переноса и включения в модельные дифференциальные уравнения.

Дендритовая модель пористого зерна адсорбента как пространственно-геометрический объект со свойством фрактальности

По определению, данному Б. Мандельбротом [10] – основателем фрактальной геометрии – фракталом называется структура, состоящая из

частей, подобных целому. В области практического применения фрактальной геометрии в исследовании технических систем широкое применение нашел фрактал, представляющий собой абстрактное канторово множество частей отрезка $[0,1]$ [1]. Взяв в качестве исходного элемента единичный отрезок, и деля его при каждой итерации на три равные части, удаляя при этом средний элемент, можно получить стремящийся к нулю бесконечный ряд частных от деления (рис. 1). Очевидно, что на n -м шаге будем иметь 2^n отрезков длиной $1/3^n$ каждый. При $n=0,1,2,3,\dots$ получается стремящееся к бесконечности множество отрезков $1, \frac{2}{3}, \frac{4}{9}, \frac{8}{27}, \dots$. Суммарная длина отрезков, получившихся в n -й итерации делений при масштабе $\delta(n) = \left(\frac{1}{3}\right)^n$, определяется выражением:

$$\ell(n) = \delta^d(n) \left(\frac{\ell_0}{\delta(n)}\right)^D \quad (1)$$

Вид этой формулы обозрим в отношении того, что в ней порядок первого множителя d может сопоставляться порядком второго множителя D .

Величина d является топологической размерностью пространства, в котором определены отрезки длиной $\delta(n)$ (в данном случае $d=1$; для плоской геометрической фигуры $d=2$ и $d=3$ – для пространственной), а величина D представляет собой фрактальную размерность канторовского пространства.

Фрактальную размерность D для данного множества вычисляют по формуле [1]:

$$D = \frac{\ln \frac{N(I)}{N(I')}}{\ln \frac{I'}{I}} = \frac{\ln 2}{\ln 3} \approx 0.6309, \quad (2)$$

где $N(\delta)$, $N(\delta \square)$ – соответственно число покрытия фрактала элементами заданного характерного размера (показателя масштаба) δ на некоторой итерации n , и характерного размера $\delta' = \frac{1}{3}\delta$ на последующей итерации $n+1$.

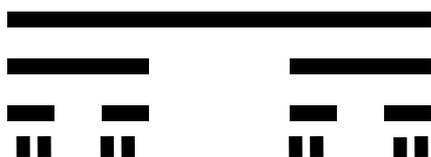


Рис. 1. Триадное канторовское множество отрезков $[0,1]$
Fig. 1. Triadic Cantor set of intervals $[0,1]$

Если расширить представления о таком единичном канторовском отрезке, приписав ему еще два дополнительных пространственных измерения, то можно перейти к суждениям о некоторой трубке единичного объема $v_0=1$ с начальным радиусом r_0 . Длина этой трубки будет составлять $\ell_0 = \frac{1}{\pi r_0^2}$. Оставляя неизменным правило генера-

ции новых поколений трубок, получим последовательность трехкратно уменьшенных объемов: $v_1 = \pi r_1^2 \ell_1 = \frac{1}{3}$, $v_2 = \pi r_2^2 \ell_2 = \frac{1}{9} \dots$. Число трубок в каждом поколении будет также равно 2^n . Суммарный объем трубок одного поколения при каждой итерации будет уменьшен в $2/3$ раза. При этом, как нетрудно заметить, мы имеем канторовское множество геометрических измерений уже пространственных объектов. Пусть показателем масштаба принят радиус трубок.

Переходя к пространственным объектам, мы получаем возможность выбора правила задания нового радиуса на каждой итерации, $r_{n+1} = ar_n$; $0 < a < 1$, при этом оставляя, например, неизменным описанное правило генерации новых поколений трубок с трехкратно уменьшенными объемами. Тогда длина каждой трубки в новой итерации должна определяться как $\ell_{n+1} = \frac{1}{3a^2} \ell_n$. В этом

случае размерность множества фрактальных пространственных объектов относительно величины v – носителя объема, очевидно не будет отличаться от $D = \frac{\ln 2}{\ln 3}$, ранее вычисленной для одномерного канторовского множества, независимо от величины a .

Теперь представим себе, что канторово множество составлено из последовательности величин $s_n = \pi r_n \ell_n$, выражающих площади поверхностей тех самых трубок (трубки нулевой толщины стенок). В этом случае носителем фрактальной размерности будет указанная площадь.

Таким образом, последовательность геометрических измерений генерирующихся пространственных объектов, в отличие от канторовского множества одномерных элементов может быть характеризована рядом фрактальных размерностей – фрактальной размерностью по носителю объема, по площади поверхности, а также по периметру трубок (каналов). Показателем масштаба может быть использован как радиус, так и длина канала. Для конкретности далее воспользуемся только радиусом.

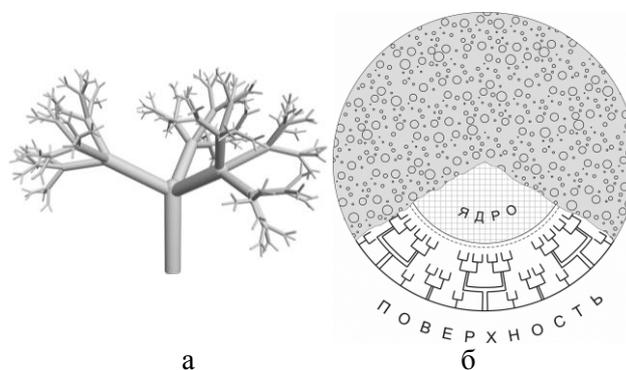


Рис. 2. Дендритовая модель пористого зерна катализатора. а - Дендритовое образование в пяти поколениях разветвлений, б - расположение пор внутри зерна

Fig. 2. Dendritic model of a porous catalyst grain. а - the formation of dendritic branches in five generations, б - the location of the pores within the grain

Рассмотрим вопросы приложения к моделированию конкретных пористых структур. В качестве канторовского пространственного объекта примем древовидно-ветвящийся агрегат – дендрит (рис. 2а). На рис. 2б показана схема распространения дендритовых агрегатов на поверхности зерна пористого материала. Объектом моделирования будем рассматривать некоторый дендрит с определенными параметрами входного отверстия r_0 , v_0 . При этом принимаем во внимание, что удовлетворено условие $\frac{v_{n+1}}{v_n} < 1$, и, кроме того, имеем в виду,

$$\text{что: } a = \frac{r_{n+1}}{r_n} = \frac{\ell_{n+1}}{\ell_n} \text{ и } \frac{r_n}{\ell_n} = b.$$

Пусть также задано отношение $\frac{\chi_{n+1}}{\chi_n} = c$ –

число ветвей на стволе дендрита, где χ_n , χ_{n+1} – количества ветвей дендрита в соответствующих поколениях с номерами n , $n+1$. Кроме того, примем, что $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $c > 1$.

Тогда, учитывая введенные обозначения, запишем фрактальные размерности по носителям общего объема V , по общей площади поверхности стенок дендрита S , и по общему периметру Π . С этой целью запишем отношение:

$$\frac{N(\delta_{n+1})}{N(\delta_n)} \approx \frac{V_{n+1}}{V_n} = \frac{\pi r_{n+1}^2 \ell_{n+1}}{\pi r_n^2 \ell_n} = \frac{\pi a^2 r_n^2 b a r_n}{\pi r_n^2 \ell_n} = a^3 b, \quad (3)$$

которое выражает кратность изменения числа $N(\delta_n)$ покрытия общего объема некоторыми элементами масштаба δ_{n+1} относительно этого числа в масштабе предыдущего поколения ветви δ_n . Масштаб, характеризующий элементы заданного поколения n , исходя из (3) определится:

$$\delta_v(n) = a^n \quad (4)$$

Аналогичным образом можно определить числа покрытия $N(\delta_n)$ по носителям поверхности и периметра сечений ветви дендрита в поколении n :

$$\frac{N(\delta_{n+1})}{N(\delta_n)} = \frac{S_{n+1}}{S_n} = \frac{2\pi a^2 r_{n+1} b r_{n+1}}{2\pi r_n b r_n} = a^2, \quad (5)$$

$$\frac{N(\delta_{n+1})}{N(\delta_n)} = \frac{\Pi_{n+1}}{\Pi_n} = \frac{2\pi r_{n+1}}{2\pi r_n} = a. \quad (6)$$

Определим фрактальную размерность по носителю объема, согласно формуле (2), в следующем виде:

$$D_V = \frac{\ln(a^3)}{\ln a} = \frac{\ln c + 3 \ln a}{\ln a} = 3 + \frac{\ln c}{\ln a}, \quad (7)$$

а также по носителям поверхности контакта и периметра сечений, применяя соответствующие выражения:

$$D_S = -\frac{\ln c + 2 \ln a}{\ln a} = 2 + \frac{\ln c}{\ln a}, \quad (8)$$

$$D_{\Pi} = 1 + \frac{\ln c}{\ln a}. \quad (9)$$

Нетрудно заметить, что для дендритовой структуры с правилом построения, приведенным выше, отношение $\Delta = \frac{\ln c}{\ln a}$ всегда отрицательно, поскольку, $a < 1$ и $c > 1$. Следовательно, существуют ограничения: $D_V < 3$; $D_S < 2$; $D_P < 1$. Как видно, фрактальная размерность рассматриваемого нами пространственно-геометрического построения (фрактала) во всех трех измерениях меньше соответствующей евклидовой размерности.

Суммарные периметры, площади сечений и объемы ветви с длиной, равной ℓ , согласно выражению (1) и с учетом соотношения $r = b\ell$ могут быть вычислены следующим образом:

$$\Pi'(\ell) = \frac{2\pi\ell}{b} \left(\frac{\ell_0}{\ell}\right)^{D_{\Pi}}, \quad (10)$$

$$S'(\ell) = \frac{\pi\ell^2}{b} \left(\frac{\ell_0}{\ell}\right)^{D_S}, \quad (11)$$

$$V'(\ell) = \frac{\pi\ell^3}{b^2} \left(\frac{\ell_0}{\ell}\right)^{D_V}, \quad (12)$$

где D_P , D_S , D_V – определяются по формулам (7)-(9).

С практической точки зрения функции (10)-(12) выражают дифференциальный закон распределения в натуральном масштабе измерения рассматриваемых параметров по величине ℓ . Их отличие от общепринятой функции распределения заключается в том, что они заданы в канторовских множествах переменной ℓ (также и параметров Π , S , V), которые изначально введены как множества изолированных точек числовой оси.

Установим связь между физической мерой протяженности пространства ε с суммарной длиной каналов всех поколений до номера n включительно. Для этого, принимая n как непрерывную переменную, проинтегрируем следующее выражение:

$$\varepsilon(n) = \ell_0 \int_0^n a^{\xi} d\xi = \frac{\ell_0}{\ln a} (a^n - 1); \quad \ell_0 < \varepsilon < \varepsilon_{\max}; \quad a < 1, \quad (13)$$

откуда легко получить:

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\ell_0}{\ln a} (a^{n_{\max}} - 1), \quad a < 1. \quad (14)$$

Дифференциальные уравнения для описания процессов диффузии и адсорбции

Рассмотрим параллельные процессы диффузионного переноса вещества и адсорбции в одном дендрите. Воспользуемся понятием «псевдоканала», как средством для вывода соответствующих дифференциальных уравнений (рис.1), включающих функции распределения (10), (11). Продольной координатой этого канала будет служить физическая мера протяженности пространства ε , определяемая соотношением (13) (рис.2). Сам «псевдоканал», являясь лишь математической абстракцией, естественно, не будет соответствовать обычным геометрическим представлениям пространственных объектов (тел вращения). Распределение периметра и площади сечения «псевдоканала» по продольной координате, очевидно, будет выражаться соответствующими формулами, для вывода которых проведем преобразования в (10), (11). Учитывая формулу (13) и зависимости $\ell(n) = \ell_0 a^n$, получим:

$$S'(\varepsilon) = \pi b^{-1} \ell_0^2 \left(1 + \frac{\ln a}{\ell_0} \varepsilon\right)^{2-D_S}, \quad (15)$$

$$V'(\ell) = \pi b^{-2} \ell_0^3 \left(1 + \frac{\ln a}{\ell_0} \varepsilon\right)^{3-D_V}. \quad (16)$$

Функции (15), (16) представляют собой дифференциальные функции продольной координаты псевдоканала по площади поверхности кана-

лов и по их объемам, которые в совокупности характеризуют распределение сорбционной емкости канала по переменной ε . Данная координата названа псевдометрикой глубины проникновения сорбента.

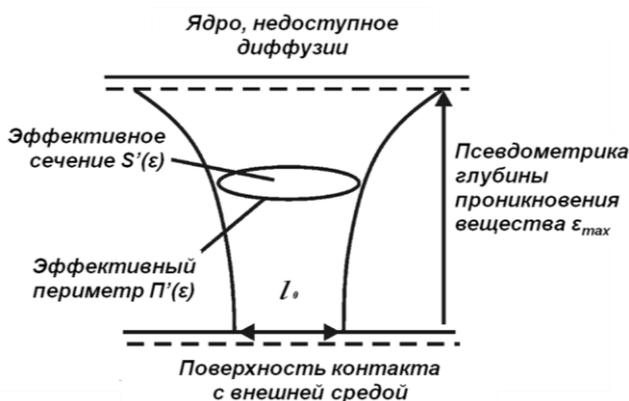


Рис. 3. Схематическое представление «псевдоканала»
Fig. 3. Schematic representation of the "pseudochannel"

Выделим в глубине ε псевдоканала дифференциальный слой толщины $d\varepsilon$. Запись дифференциального уравнения нестационарных процессов диффузии в объеме может быть основана на первом законе Фика. Параллельный процесс адсорбции может быть выписан на основе мономолекулярного механизма Ленгмюра.

Материальный баланс для нестационарных состояний этого дифференциального слоя выразим в виде:

$$u = -u_1 + u_2 - u_3 + u_4, \quad (17)$$

где u – скорость накопления вещества в дифференциальном объеме, $\frac{dM}{dt} = \frac{S'(\varepsilon)}{RT_0} \frac{dP}{dt} d\varepsilon$; u_1 – скорость расходования вещества из дифференциального объема за счет адсорбции, $k_{an}P\sigma\Pi(\varepsilon)d\varepsilon$;

u_2, u_3 – скорости потоков вещества диффузией через сечения $S'(\varepsilon)$, $S'(\varepsilon + d\varepsilon)$ соответственно, $D_{dif} \frac{S'(\varepsilon)}{RT_0} \frac{\partial P(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}$; $D_{dif} \frac{S'(\varepsilon + d\varepsilon)}{RT_0} \frac{\partial P(\varepsilon + d\varepsilon)}{\partial \varepsilon}$; u_4 – скорость десорбции вещества, $k_d RT_0 \sigma \Pi(\varepsilon)$.

Принятые обозначения: M – масса вещества; μ – молекулярный вес; D_{dif} – коэффициент диффузии, P – парциальное давление; R – газовая постоянная, T_0 – стандартная температура; σ – число адсорбционных центров в единице поверхности; n – доля занятых адсорбционных центров; k_a, k_d – константы скоростей адсорбции и десорбции.

Учет вышеприведенных уточнений в балансовом соотношении (17) приводит к дифференциальному уравнению массопереноса диффузией и процесса адсорбции. Ниже приводится система двух дифференциальных уравнений, выра-

жающие процессы переноса в газовой (внутри поры) и твердой (на стенках каналов) фазах:

$$\frac{S'(\varepsilon)}{RT_0} \frac{\partial P(t, \varepsilon)}{\partial t} = D_{dif}(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[S'(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} P(t, \varepsilon) \right] - k_a P(t, \varepsilon) (1 - n) \sigma \Pi'(\varepsilon) + k_d n \sigma \Pi'(\varepsilon), \quad (18)$$

$$\frac{\partial n(t, \varepsilon)}{\partial t} = k_a P(t, \varepsilon) \Pi'(\varepsilon) - k_d n(t, \varepsilon) \Pi'(\varepsilon)$$

Система уравнений (18) представляет собой модель массопереноса по каналу, в котором учтены распределения геометрических величин по псевдометрике глубины проникновения ε . В этой системе уравнений масса сорбента, заполняющая объем в единице длины псевдо метрики $d\varepsilon$, выражена в виде произведения сечения $S'(\varepsilon)$ на скорость изменения парциального давления $\frac{dP(t, \varepsilon)}{dt}$.

Функция $D_{dif}(\varepsilon)$ выражает зависимость коэффициента диффузии от радиуса канала [13], которым определены влияния молекулярной и кнудсеновской диффузий. Удельная поверхность контакта по единице длины канала также определена как функция координаты ε .

В качестве начальных условий для модели (18) справедливы выражения:

$$t=0, P(0, \varepsilon) \equiv P_0, n(0, \varepsilon) \equiv 0 \quad (19)$$

Условиями, выражающими стационарные концентрации веществ в потоке газовой фазы и нулевые концентрации веществ в ядре, недоступном диффузии, являются [11,12]:

$$\varepsilon = \ell_0; P(t, \ell_0) \equiv P_{in}(t); P_A(t, \varepsilon_{max}) \equiv 0; \quad (20)$$

Численный алгоритм получения решений данной модельной задачи имеет особенность, проявляющуюся в том, что последовательность узловых точек по пространственной координате оказывается сильно сжатой справа. В этой связи очевидна полезность применения неравномерной сетки по пространству, которого естественно реализовывать исходя из формулы (13).

ЛИТЕРАТУРА

1. Федер Е. Фракталы. М.: Мир. 1991. 260 с.; Feder E. Fractals. M.: Mir. 1991. 260 p. (in Russian).
2. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука. 1991. 134 с.; Smirnov B.M. Physics of fractal clusters. M.: Nauka. 1991. 134 p. (in Russian).
3. Олемской А.И., Флат А.Я. // УФН. 1993. Т. 163. № 12. С. 1 – 50; Olemskiy A.I., Flat A.Ya. // UFN. 1993. V. 163. N 12. P. 1-50 (in Russian).
4. Ehrburger-Dolle F., Lavanchy A., Stoeckli F. // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 166. P. 451-461.
5. Avnir D., Jaroniec M. // Langmuir. 1989. N 5. P. 1431-1433.
6. Rigby S.P., Fletcher R.S., Riley S.N. // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 240. N 4. P. 190-210.

7. Куликов Д.В., Мекалова Н.В., Закирничная М.М. Физическая природа разрушений. Уфа: Изд-во УГНТУ. 1999. 237 с.;
Kulikov D.V., Mekalova N.V., Zakirnichnaya M.M. Physical nature of destruction. Ufa: Izd-vo UGNTU. 1999. 237 p. (in Russian).
8. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука. 1994. 298 с.;
Ivanova V.S., Balankin A.S., Bunin I.Zh., Oksogoev A.A. Synergy and fractals in materials science. M.: Nauka. 1994. 298 p. (in Russian).
9. Нагиев А.Г. // ТОХТ. 2003. Т. 37. N 1. С. 76 – 82;
Nagiev A.G. // TOKhT. 2003. V. 37. N 1. P. 76-82 (in Russian).
10. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. N.Y.: Freeman. 1982. 470 p.
11. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984. 592 с.;
Keltsev N.V. Bases of adsorption techniks. M.: Khimiya. 1984. 592 p. (in Russian).
12. Ибрагимов Ч.Ш. К методам проектирования и управления адсорбционными процессами. Баку: Элм. 1989. 236 с.;
Ibragimov Ch.Sh. On methods of designing and control with adsorption processes. Baku: Elm. 1989. 236 p. (in Russian).
13. Саттерфилд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия. 1978. 239 с.;
Satterfield C.N. Mass-transfer in heterogeneous catalysis. M.: Khimiya. 1978/ 239 p. (in Russian).

Кафедра технической кибернетики

УДК 66.023. 525.3

В.К. Леонтьев, О.Н. Кораблева

О ПОВЕРХНОСТИ КОНТАКТА ФАЗ В ГАЗОЖИДКОСТНОМ ЭЖЕКЦИОННОМ АППАРАТЕ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: leontevvk@ystu.ru; korablevaon@ystu.ru

Экспериментально определены «сульфитные числа» для газожидкостных эжекционных аппаратов. По предложенной методике рассчитана удельная межфазная поверхность. Проведена сравнительная оценка эффективности работы газожидкостных эжекционных аппаратов.

Ключевые слова: газожидкостной эжекционный аппарат, диспергирование, удельная межфазная поверхность, «сульфитное число», эффективность

В нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической, пищевой, фармацевтической, микробиологической и металлургической промышленности широко используются процессы, в которых осуществляется контакт газа с жидкостью.

При проведении гетерогенных реакций, а также процессов абсорбции, их скорость лимитируется массообменом и интенсификация процесса перемешивания приводит к повышению скорости этих процессов.

Известно, что газовые нагрузки в аппаратах с механическими перемешивающими устройствами имеют предел, после которого наступает резкое снижение полезной мощности диспергирования. Эти недостатки отсутствуют в газожидкостных аппаратах с эжекционным диспергированием газа [1].

Для изучения массообмена в многосопловом эжекционном аппарате была разработана экспериментальная установка (рис. 1). Аппарат со-

стоит из форсуночной и эжекционной камер и представляет собой цилиндрическую емкость, внутри которой расположен диспергатор.

При этом число эжекторов z можно менять от одного до четырех. Применение многоэжекторного диспергирования газа может решить проблему равномерного диспергирования энергии перемешивания во всем рабочем объеме, а также увеличить газовую нагрузку, приходящуюся на поперечное сечение аппарата. Совокупность эжекторов, расположенных в реакторе, будет интенсифицировать процесс перемешивания жидкости в реакционном объеме аппарата, что, несомненно, приведет к равномерному контакту жидкости с газом, увеличению удельной межфазной поверхности, увеличению времени контакта фаз и повышению коэффициента массопередачи.

Для сравнительной оценки эффективности работы любых используются различные критерии

эффективности, но во все критерии входит межфазная поверхность контакта фаз. Для определения поверхности контакта фаз используются физический (фотографический и светорассеяния) и химический методы.

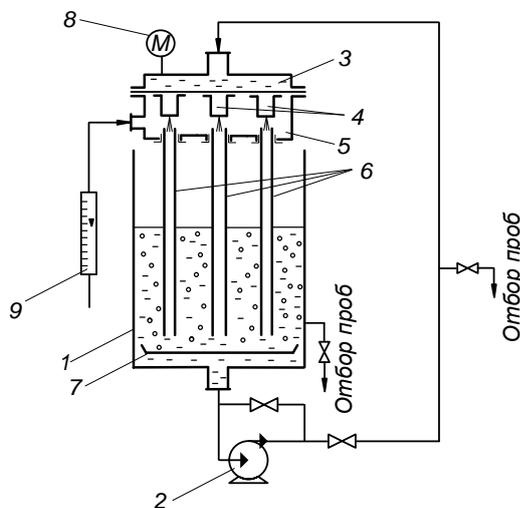


Рис. 1. Схема газожидкостного эжекционного аппарата. 1 – корпус аппарата, 2 – центробежный насос, 3 – форсуночная камера, 4 – распылители жидкости, 5 – эжекционная камера, 6 – смесители, 7 – диспергатор, 8 – манометр, 9 – ротаметр
Fig. 1. Scheme of gas-liquid ejection device. 1 – device body; 2 – centrifugal pump; 3 – nozzle chamber, 4 – liquid sprayers; 5 – ejection chamber; 6 – mixers, 7 – dispersant, 8 – manometer, 9 – rotameter

Сущность химического метода состоит в том, что при гетерогенных химических реакциях, удовлетворяющих определенным требованиям и с известной кинетикой, коэффициент массопередачи и движущая сила могут быть заданы теоретической зависимостью, а поверхность контакта можно вычислить из данных измерения скорости абсорбции. При проведении экспериментов использовалась известная «сульфитная методика» [2], при которой в качестве рабочих сред были выбраны водный раствор сульфита натрия и кислород воздуха, в качестве катализатора служили ионы меди. В ходе работы измерялись объемная скорость рециркуляции, давление в форсуночной камере, расход газа, газосодержание. По скорости изменения концентрации сульфита натрия определялось сульфитное число K_C .

Удельная поверхность контакта фаз (S , $\text{м}^2/\text{м}^3$) зависит от многих факторов и может быть определена по выражению [1]:

$$S = \frac{K_C \left(1 - \varphi\right) m}{2\sqrt{K_1 D} \left(\frac{P_{O_2}}{RT}\right)_{cp}}, \quad (1)$$

где K_C – «сульфитное число» (объемный коэффициент массопередачи), $\text{кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$; φ – газосо-

держание; m – коэффициент распределения, который определяется из выражения:

$$m = \frac{He}{P},$$

He – константа Генри, Па; P – общее давление в аппарате, Па; K_1 – константа скорости реакции псевдопервого порядка, с^{-1} ; D – коэффициент диффузии кислорода в растворе сульфита, $D = 1,85 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$; P_{O_2} – парциальное давление кислорода, Па; R – универсальная газовая постоянная, Дж/кг·К; T – температура, К.

С учетом того, что

$$\left(\frac{P_{O_2}}{RT}\right)_{cp} = \frac{\left(\frac{P_{O_2}}{RT}\right)_{ex} - \left(\frac{P_{O_2}}{RT}\right)_{вых}}{\ln \left(\frac{P_{O_2}}{RT}\right)_{ex} / \left(\frac{P_{O_2}}{RT}\right)_{вых}},$$

концентрация кислорода в газе на входе в аппарат составила:

$$\left(\frac{P_{O_2}}{RT}\right)_{ex} = 8,46 \cdot 10^{-3} \text{ (кмоль}/\text{м}^3\text{)},$$

Если пренебречь уменьшением потока воздуха вследствие абсорбции части кислорода, то

$$\left(\frac{P_{O_2}}{RT}\right)_{вых} = \left(\frac{P_{O_2}}{RT}\right)_{ex} - \frac{V_{ж}}{Q_G} \cdot K_C,$$

где $V_{ж}$ – объем жидкости в аппарате, м^3 ; Q_G – объемный расход газа, $\text{м}^3/\text{с}$.

В работе [1] получено:

$$\frac{\sqrt{K_1 \cdot D}}{m} = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ (м/с)}.$$

После экспериментального определения «сульфитного числа» легко рассчитать величину S по уравнению (1).

Для оценки эффективности работы газожидкостных аппаратов рассчитывался критерий эффективности, т.е. отношение количества продукта, получаемого с единицы рабочего объема в единицу времени («сульфитного числа»), к удельной энергии, диссипируемой в аппарате.

$$K_{\text{Э}} = \frac{K_C}{N/V},$$

где $K_{\text{Э}}$ – критерий эффективности, $\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3 \cdot \text{ч}} / \frac{\text{кВт}}{\text{м}^3}$;

K_C – «сульфитное число» (объемный коэффициент массопередачи), $\text{кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$; N – полезная мощность, диссипируемая в аппарате, кВт; V – объем аппарата, м^3 .

Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице.

В работе установлено, что при одинаковых значениях удельной энергии, диссипируемой в реакционном объеме и одинаковых расходах газа,

объемный коэффициент массопередачи («сульфитное число») значительно выше для трех- и четырех- соплового реактора по сравнению с одно-сопловым. Соответственно при этом пропорционально возросли удельная межфазная поверхность и критерий эффективности.

Таблица

Результаты экспериментов по сравнительной оценке эффективности работы одно- и многосопловых реакторов с эжекционным диспергированием газа ($N/V=3,2$ кВт/м³, $Q_2 = 8,5 \cdot 10^{-3}$ м³/с)

Table. Experimental results on the comparative evaluation of operation efficiency of single and multi-nozzle reactors with dispersing gas ejection ($N/V=3.2$ kW/m³, $Q_2 = 8.5 \cdot 10^{-3}$ m³/s)

Z	$K_c, \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3 \cdot \text{ч}}$	$K_{\Sigma}, \frac{\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3 \cdot \text{ч}}}{\frac{\text{кВт}}{\text{м}^3}}$	ϕ	$S \cdot 10^{-3}, \frac{\text{м}^2}{\text{м}^3}$
1	0,361	0,111	0,1405	0,847
3	0,789	0,244	0,1650	1,808
4	1,000	0,323	0,1780	2,256

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что по сравнению с односопловым эжекционным диспергированием, K_{Σ} для трехсоплового реактора выше в 1,5 раза, а для 4-х соплового в 2 раза (рис. 2).

Таким образом, для равномерного распределения энергии и перемешивания газожидкостной дисперсии во всем рабочем объеме аппарата необходимо использовать многосопловый эжекционный аппарат. При этом наблюдается повышение

эффективности работы аппарата в 1,5 – 2 раза при одинаковых значениях диссипируемой энергии.

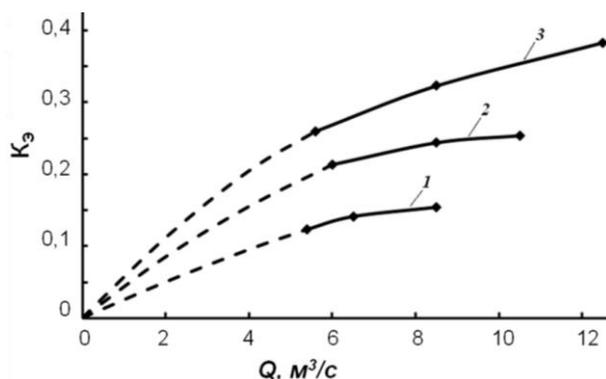


Рис. 2. Зависимость критерия эффективности от расхода газа ($N/V=3,2$ кВт/м³): 1 – односопловой реактор, 2 – трехсопловой реактор, 3 – четырехсопловой реактор

Fig. 2. Dependence of the efficiency criterion on gas flow ($N/V=3,2$ kW/m³): 1 - with a nozzle reactor, 2 - reactor with three nozzles, 3 - reactor with four nozzles

ЛИТЕРАТУРА

1. **Галицкий И.В.** Исследование гидродинамики и массообмена в реакторах с эжекционным диспергированием газа. Дис. к. т.н. М.: 1978. 202 с.; **Galitskiy I.V.** The study of hydrodynamics and mass transfer in reactors with ejection dispersing gas. Dissertation for candidate degree on technical sciences. M.: 1978. 202 c. (in Russian).
2. **Леонтьев В.К., Барашева М.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 111-114; **Leontiev V. K., Barasheva M.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 2. P. 111 - 114 (in Russian).

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии

УДК 543.3:543.422.3

Е.В. Наянова, Е.В. Елипашева, Г.М. Сергеев

**ФОТОМЕТРИЯ КИСЛОТООБРАЗУЮЩИХ ФОРМ ХЛОРА, БРОМА И ИОДА
В ГИПОХЛОРИТНЫХ РАСТВОРАХ**

(Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского)
e-mail: lenochka_nayanov@mail.ru

Для контроля изменения содержания токсичных оксоанионов хлора (ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^-), брома (BrO_3^-) и биогенной формы иода (IO_3^-) в процессе хранения растворов гипохлорита натрия и кальция (дезинфектанты питьевой воды) предлагается использовать метод фотометрии с фенолтиазиновым красителем метиленовым голубым. Установлено, что со временем в гипохлоритных растворах происходит уменьшение концентрации гипохлорит- и хлорит-ионов и накопление продуктов редокс-реакций: хлората, перхлората, бромата и иодата.

Ключевые слова: хлор, бром, иод, кислотообразующие формы, определение, фотометрия, гипохлоритные растворы

В работе [1], посвященной фотометрическому анализу растворов гипохлорита натрия и кальция, не приводятся данные, свидетельствующие об изменении химического состава таких растворов со временем. Отсутствуют сведения об остаточном (после дезинфекции) содержании в воде централизованного водоснабжения токсичных перхлорат- и бромат-ионов.

Целью данного исследования являлось изучение процесса накопления продуктов окислительно-восстановительных реакций в гипохлоритных растворах фотометрическим методом с использованием фенолтиазинового красителя метиленового голубого.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли технический гипохлорит кальция марки Б (ОКП 21-47110700); основное вещество $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с содержанием «активного» хлора 23,5 % мас. (норматив – не менее 22 % мас.) Использовали раствор гипохлорита натрия с концентрацией «активного» хлора ($8,6 \pm 0,1$) г/л. Применяли соли: NaClO_2 «х.ч.», KClO_3 «ч.д.а.», NaClO_4 «х.ч.», KBrO_3 «ос.ч.», KIO_3 «ос.ч.». Концентрацию оксоанионов в градуировочных растворах изменяли от $2 \cdot 10^{-2}$ до 2 мг/л (ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^-); $2 \cdot 10^{-1}$ –2 мг/л (ClO_4^-) и $2 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ мг/л (BrO_3^- и IO_3^-). Измерение оптической плотности растворов метиленового голубого, содержащих искомые анионы, проводили на спек-

трофотометре СФ-46 ($l = 0,3$ см) при длинах волн 600 нм ($\epsilon = 4,5 \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ·л) и 670 нм ($\epsilon = 3,3 \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ·л), соответственно, для слабых (рН 2,5 – 6) и сильноокислых (1М H_2SO_4 или HCl) сред.

Рассчитывали относительное количество (α), вступившего в реакцию индикатора: $\alpha = \Delta A / A_0$, где ΔA – разность оптических плотностей «холостой» пробы (A_0) и исследуемого раствора ($A_{\text{исс}}$). В области концентраций IO_3^- -ионов $(1-10) \cdot 10^{-3}$ мг/л справедливо уравнение $\alpha = (3,11 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \cdot C$. Методика определения каждого из искомым анионов, за исключением иодата, изложена в работе [1]. Там же приведены уравнения градуировочных зависимостей. Иодат-ионы определяли в среде 1М H_2SO_4 по описанной ранее методике для оксоанионов хлора и брома, но в отличие от вышеуказанных анионов оптическую плотность измеряли через 5-7 мин после смешивания всех компонентов фотометрируемого ($\lambda = 670$ нм) раствора. Суммарная погрешность анализа гипохлоритных растворов 10–15 % (норматив 20–30 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для обеззараживания питьевой воды в зависимости от природы источника водопользования используют от 1 до 10 г «активного» хлора в расчете на 1м^3 . Нами исследовано изменение содержания оксоанионов хлора, бромат- и иодат-ионов в процессе хранения растворов гипохлорита

натрия и кальция с нормативным показателем в начале наблюдения 2 % «активного» хлора (2 г/м³ или 2 мг/л).

Правильность определения гипохлоритов контролировали, применяя методику ГОСТ [2], основанную на титровании анализируемых образцов раствором метилового оранжевого. Достоверность значений концентраций других оксоанионов хлора проверяли методом ионной хроматографии [3,4]. Условия хроматографического эксперимента и приемы расчета содержания ClO₂⁻, ClO₃⁻ и ClO₄⁻-ионов по ранее предложенным методикам приведены в указанной литературе. Использовали фотометрический метод и способ добавок для проверки правильности определения BrO₃⁻ и IO₃⁻-ионов.

Наибольшее изменение за период наблюдений (1 мес.) характерно для хлорит-ионов (уменьшение концентрации в 14-20 раз); гипохлорита – в 3-4 раза. Содержание хлората, перхлората, бромата и иодата увеличивается в 2-4 раза. В качестве примера на рисунке представлено изменение концентраций со временем каждого из компонентов раствора гипохлорита натрия.

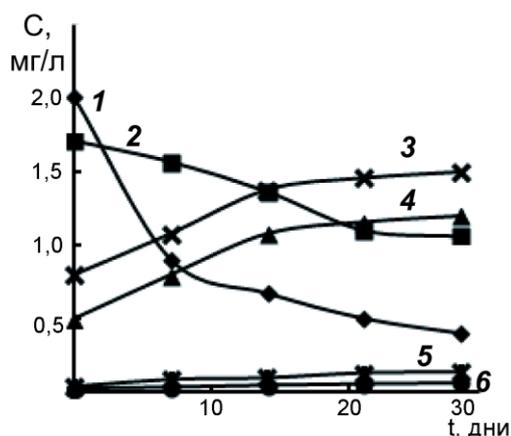


Рис. Изменение содержания гипохлорит (1), хлорит (2), перхлорат (3), хлорат (4), бромат (5) и иодат (6) - ионов от времени хранения раствора гипохлорита натрия (2 % «активного» хлора)

Fig. Change in a content of hypochlorite (1), chlorite (2), perchlorate (3), chlorate (4), bromate (5) and iodate (6) ions as a function of storage time of sodium hypochlorite solution (2 % of active chlorine)

Следует отметить, что для выбранной обеззараживающей дозы 2 % «активного» хлора после добавления в питьевую воду свежеприготовленного раствора гипохлорита натрия (или кальция) в воде находится 0,8 (0,7) мг/л перхлорат-ионов. Если использовать растворы гипохлоритов по истечении 1 мес. их хранения: 1,5 и 1,0 мг/л перхлората натрия и кальция соответственно, то норматив качества питьевой воды по этому показателю –

не более 5 и 0,01 мг/л, согласно требованиям СанПиН [5] и американского агентства по охране окружающей среды [6].

Концентрация бромат-ионов: 0,04-0,07 мг/л (после добавления в воду свежеприготовленного гипохлоритного раствора натрия и кальция) и 0,14–0,12 мг/л (обеззараживание воды дезинфектантами со сроком хранения растворов реагентов 1 мес.) Величина ПДК для BrO₃⁻-ионов–0,01 мг/л [7]. Поэтому необходимо предъявлять жесткие требования к качеству сырья, содержащему примеси бромидов, применяемому для производства гипохлоритов натрия и кальция.

Вместе с тем, в литературе [8] приводятся сведения о том, что за счет процессов восстановления перхлоратов и броматов (вероятно, с участием железа и его оксидов) в разводящих сетях централизованных систем питьевого водоснабжения их концентрации уменьшаются. Действительно, нами установлено, что в питьевой «водопроводной» воде, используемой потребителями г. Нижний Новгород, содержание перхлорат-ионов варьируется от (4-5)·10⁻³ до (7-8)·10⁻³ мг/л (в зависимости от времени года и, по-видимому, дозы хлорирующих реагентов); концентрация бромат-ионов менее 4·10⁻⁴ мг/л. В случае перхлоратов применяли способ предварительного микроэкстракционного концентрирования. Экологический мониторинг проводили в период 2012–2013 г.г. с периодичностью 1раз/3мес. (10 точек отбора и не менее 3-х «параллельных» проб).

Таким образом, по результатам выполненных исследований установлено, что в дезинфицирующих растворах гипохлоритов натрия и кальция со временем происходит закономерное уменьшение концентрации гипохлорит- и хлорит-ионов и увеличение содержания хлорат-, перхлорат- и бромат-ионов, являющихся токсикантами. Поэтому необходимо использовать указанные реагенты с меньшим содержанием примесей и оптимизировать время их хранения. Поступление в обеззараженную воду микроколичеств иодат-ионов, являющихся биологически активным компонентом, не вносит каких-либо ограничений при использовании гипохлоритных растворов.

ВЫВОДЫ

Установлено, что со временем в гипохлоритных растворах натрия и кальция в результате окислительно-восстановительных реакций происходит уменьшение содержания гипохлорит- и хлорит-ионов с одновременным накоплением токсичных продуктов: хлората, перхлората и бромата.

Показано, что в разводящих сетях централизованного водоснабжения г. Нижний Новгород

концентрация перхлорат-ионов варьируется от $(4-5) \cdot 10^{-3}$ до $(7-8) \cdot 10^{-3}$ мг/л в зависимости от времени года и дозы хлорирующих реагентов (2012-2013 гг.). Концентрация оксоанионов хлора отвечает требованиям не только отечественных, но и зарубежных нормативных документов. Содержание бромат-ионов составляет менее $4 \cdot 10^{-4}$ мг/л, что не превышает величины ПДК ($1 \cdot 10^{-2}$ мг/л).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Наянова Е.В., Елипашева Е.В., Сергеев Г.М.** // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 472-475;
Nayanova E.V., Elipasheva E.V., Sergeev G.M. // Analitika i kontrol. 2013. V. 17. N 4. P. 472-475 (in Russian).
2. Государственный контроль качества воды. Справочник технического комитета по стандартизации. М.: ИПК Изд-во стандартов. 2003. 776 с.;
State control of water quality. Handbook of Technical committee on standartization. M.: IPK Standartov. 2003. 776 p. (in Russian).
3. **Елипашева Е.В.** // Вода: химия и экология. 2011. № 1. С. 61-65;
Elipasheva E.V. // Voda, khimiya i ekologiya. 2011. N 1. P. 61-65 (in Russian).
4. **Сергеев Г.М.** // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 3. С. 375-382;
Sergeev G.M. // Zhurn. Prikladn. Khimii. 2012.V. 85. N 3. P. 375-382 (in Russian).
5. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованного водоснабжения. Контроль качества. М: Минздрав России. 2002. 103 с.;
SanPiN 2.1.4.1074-01. Drinking water. Hygienic requirements to water quality in centralized water supply. Quality control]. M.: RF Ministry of Public Health. 2002. 103 p. (in Russian).
6. water.epa.gov/drink/contaminants/#Byproducts.
7. <http://www.Complexdoc.ru>.
8. **Srinivasan R., Sorial G.A.** // Separation and Purification Technology. 2009. V. 69. N 1. P. 7-21.

Кафедра аналитической химии

УДК 502.521:502.175; 502.521:504.5-03

О.В. Игнатенко*, Н.А. Мещерова**

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ В ЗОНЕ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ Г.БРАТСКА

(*Братский государственный университет,

**Сибирский научно-исследовательский институт лесной и целлюлозно-бумажной промышленности)
e-mail: oksana.vignatenko@gmail.com

Исследовано химическое загрязнение почвенного покрова в зоне воздействия выбросов сульфатцеллюлозного производства Филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Братске и ТЭЦ. Почвы характеризуются повышенным содержанием хлорид-ионов, гидрокарбонат-ионов, соединений серы, кальция и натрия. Соотношение концентраций между точками отбора проб почвы 0,2 км и 15 км составляет для ионов кальция 4:1, хлорид-ионов 5:1, сульфат-ионов и валовой серы 9:1, ионов натрия 20:1.

Ключевые слова: почва, загрязнение, сульфатцеллюлозное производство, сульфат – ионы, ионы кальция, ионы натрия

Город Братск является одним из промышленных центров Восточной Сибири, на территории которого находятся крупные предприятия цветной металлургии (ОАО «РУСАЛ Братский алюминиевый завод»), целлюлозно-бумажной промышленности (Филиал ОАО «Группа «Илим» в г. Братске), теплоэнергетики (ТЭЦ-6, ТЭЦ-7 ОАО «Иркутскэнерго»).

В условиях промышленного загрязнения почва является основной средой, депонирующей загрязняющие вещества. Накопление в почве токсикантов приводит к изменению ее химического состава и физико-механических свойств, изменению активности микробиологической трансформации веществ в почве. Изменение химического состава почв в результате аккумуляции техноген-

ных веществ оказывает существенное влияние на состояние растительности, а также на химический состав грунтовых и поверхностных вод. Как правило, почвы территорий промышленного воздействия отличаются широким спектром состава загрязняющих веществ, определяемым спецификой компонентного состава выбросов предприятий.

Целлюлозно-картонный комбинат в г. Братске (Филиал ОАО «Группа «Илим» в г. Братске) является одним из крупнейших предприятий по комплексной переработке древесины. Состав выбросов обусловлен сульфатным способом варки целлюлозы. Размер санитарно-защитной зоны – 2,5 км в северном и северо-западном направлении и 2,7 км в юго-восточном, северо-восточном и восточном направлении. В границах санитарно-защитной зоны Филиала ОАО «Группа «Илим» расположена ТЭЦ-6 ОАО «Иркутскэнерго».

Целью проводимых исследований являлась оценка изменения химического состава верхних горизонтов почв в зоне влияния выбросов Филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Братске и ТЭЦ-6.

Были проанализированы образцы почв, отобранные с глубины 0...10 и 10...20 см на территории санитарно-защитной зоны и за ее пределами по направлению факела выбросов, т.е. в северо-восточном направлении, на расстояниях 0,2; 0,6; 0,8; 1,2; 1,7; 2,2; 2,7 и 15 км от предприятия.

Отбор проб почвы проводился согласно ГОСТ 17.4.3.01-83. Подготовка отобранных образцов почв к химическому анализу проводилась согласно ГОСТ 17.4.4.02-84. Определение рН водной и солевой вытяжки проводили согласно ГОСТ 26423-85. Определение валового содержания серы в почве проводили в соответствии с методикой [1]. Определение содержания ионов натрия проводилось ионоселективным методом с помощью прибора «Анион 4151», предварительно отградуированного по стандартным растворам. Определение содержания в водной почвенной вытяжке катионов кальция проводили согласно ГОСТ 26428-85, сульфат-ионов – ГОСТ 26426-85, хлорид-ионов – ГОСТ 26425-85, гидрокарбонат-ионов – ГОСТ 26424-85. Химические анализы выполнены в лаборатории аккредитованного испытательного аналитического центра ОАО «СибНИИ ЦБП».

В ходе проведенных исследований были определены следующие показатели состояния почвы: кислотность, катионно-анионный состав растворимых солей в почвенном растворе; исследовано пространственное распределение загрязняющих веществ в почвах на территории санитарно-защитной зоны предприятия. Необходимость проведения настоящих исследований вызвана не-

достаточностью информации о загрязнении почвенного покрова в промышленной зоне г. Братска.

Кислотность почвы – один из важнейших показателей, определяющих скорость и направленность происходящих в почве химических и биохимических процессов. Согласно полученным данным, выбросы сульфатцеллюлозного производства и ТЭЦ вызывают подщелачивание почвы. Для верхних почвенных горизонтов реакция почвенной среды в зоне влияния выбросов (до расстояния 2,7 км) слабощелочная (рН солевой почвенной вытяжки 7,21-7,63), а для почв на расстоянии 15 км – слабокислая (рН 5,55). Почвенные растворы имеют, преимущественно, щелочную реакцию среды (рН водной почвенной вытяжки 7,56-8,45). На расстоянии 15 км от предприятия величина рН почвенного раствора снижается до 6,67. Щелочную реакцию почвенных растворов можно объяснить влиянием выбросов Филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Братске, содержащих гидроксид и карбонат натрия.

Изучение анионно-катионного состава растворимых солей в почвенном растворе верхних горизонтов почв территории санитарно-защитной зоны Филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Братске показало, что почвы характеризуются повышенным содержанием соединений серы, кальция и натрия.

Кальций, сера и натрий являются индикаторными элементами для выбросов целлюлозно-бумажного производства Филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Братске. Приоритетными загрязнителями для Филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Братске являются вещества, содержащиеся в своем составе серу: сульфат натрия, сульфид натрия, сероводород, метилмеркаптан, диметилсульфид, диметилдисульфид, диоксид серы. Выбросы, содержащиеся в своем составе натрий, характерны для выпарных цехов и котельных отделений ТЭС-2, 3 Филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Братске. Натрий входит в состав таких компонентов выбросов, как сульфат натрия, карбонат натрия, сульфид натрия, щелочной натр. Источником выбросов оксида кальция являются цеха каустизации и регенерации извести ЦКРИ-1, 2 предприятия. Дополнительный вклад в поступление соединений кальция в почвы вносят выбросы ТЭЦ-6, на которой, в основном, используется уголь Ирша-Бородинского месторождения Канско-Ачинского бассейна. В составе взвешенных частиц (зола) на долю СаО приходится 25,8-33,8 %.

В почвах сера представлена органическими и неорганическими соединениями, соотношение которых зависит от типа почвы. Согласно экспериментальным данным, наблюдается хорошо

прослеживаемая закономерность снижения содержания серы в почве по мере удаления от предприятия (рис. 1). Основное накопление серы происходит в гумусовом горизонте, где зарегистрировано значительное превышение концентрации по сравнению с горизонтом на глубине отбора проб 10-20 см. Валовое содержание серы в верхнем горизонте (0-10 см) на расстоянии 0,6 км составляет 5684 мг/кг почвы, что в 10 раз превышает ее содержание (549 мг/кг) в наиболее удаленной точке отбора проб (15 км). На расстоянии 0,8 км от предприятия содержание серы в почве резко снижается (рис. 1), но, тем не менее, остается в 2 раза большим, чем в почве на расстоянии 15 км.

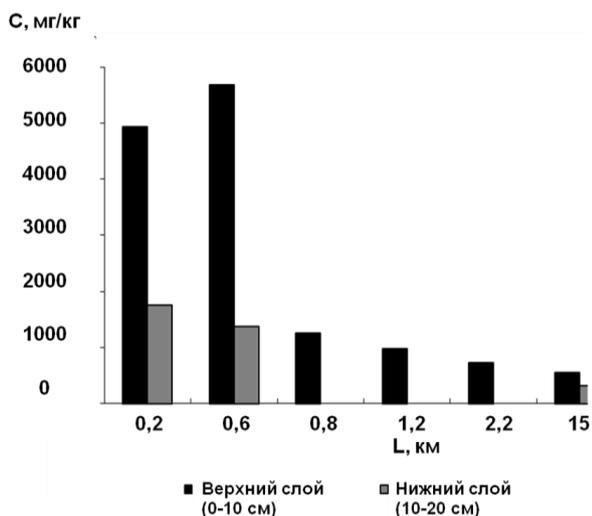


Рис. 1. Валовое содержание серы в почве на территории санитарно-защитной зоны
Fig. 1. Total content of sulfur in a soil of sanitary protection zone

Важной характеристикой почв является катионно-анионный состав растворимых солей в почвенном растворе. Поступление техногенного вещества в почвы из состава выбросов предприятий приводит к изменению количественного содержания ряда катионов и анионов в почвенном растворе.

Среди обменных катионов кальций в большинстве почв занимает первое место. Выбросы Филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Братске и ТЭЦ-6 приводят к увеличению содержания в почвенном покрове ионов кальция, которые накапливаются, преимущественно, в верхних гумусовых горизонтах. Характер распределения иона кальция в почвах представлен на рис. 2. Так, если на расстоянии 0,2 км концентрация ионов кальция составляет 375 мг/кг почвы, то на расстоянии 2,2 км она снижается более чем в 3 раза (до 120 мг/кг). Соотношение концентраций между самой ближней и самой удаленной точкой отбора проб составляет 4:1 на глубине отбора проб 0-10 см.

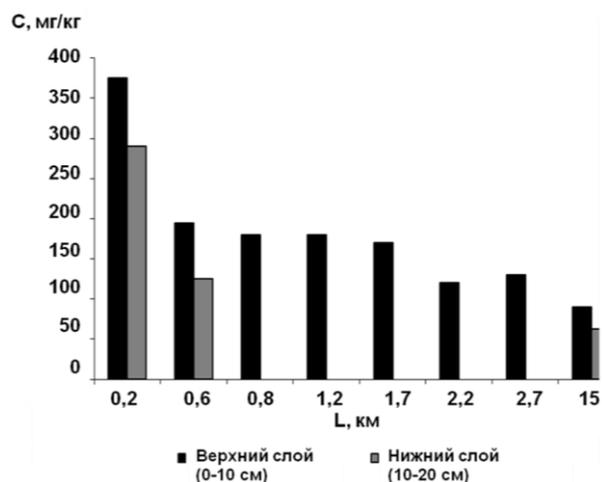


Рис. 2. Распределение ионов кальция в почве на территории санитарно-защитной зоны
Fig.2. The distribution of calcium ions in a soil of sanitary protection zone

Известно, что присутствие натрия в повышенных количествах в составе подвижных соединений обуславливает наличие у почв неблагоприятных химических свойств. Экспериментальные данные по содержанию ионов натрия в почвенном покрове представлены в таблице. Значительные концентрации ионов натрия зафиксированы на расстоянии 0,2 и 0,6 км от предприятия. Для распределения ионов натрия в почвах характерно почти 20-кратное снижение концентрации за пределами санитарно-защитной зоны. Основное накопление ионов натрия в почвах наблюдается в горизонте 10-20 см.

В составе анионов растворимых солей почвенного раствора преобладают гидрокарбонат-ионы. Значительное содержание гидрокарбонат-ионов (от 549 до 820 мг/кг почвы) отмечено на территории всей санитарно-защитной зоны (на расстоянии до 2,7 км), причем накопление гидрокарбонат-ионов отмечается, в основном, в верхнем почвенном горизонте (таблица).

Таблица

Содержание ионов натрия Na^+ и гидрокарбонат-ионов HCO_3^- в почве

Table. Content of sodium ions and bicarbonate ions in a soil

Расстояние, км	Na^+ , мг/кг		HCO_3^- , мг/кг	
	0-10 см	10-20 см	0-10 см	10-20 см
0,2	105,4	197,6	666	648
0,6	85,3	115,0	820	534
0,8	-	-	625	-
1,2	12,1	-	717	-
1,7	16,1	-	686	-
2,2	34,0	-	747	-
2,7	32,4	-	549	-
15,0	5,4	5,3	252	183

Сопоставляя данные анализов по определению содержания сульфат-ионов в почве, можно отметить, что в нижнем почвенном слое наблюдается более высокая концентрация сульфатов, чем в верхнем (рис. 3). Резкое падение концентрации сульфат-ионов наблюдается уже на расстоянии 0,8 км от источника выбросов вследствие небольшой высоты труб предприятий. Наибольшая концентрация сульфат-ионов зафиксирована на расстоянии 0,2 км по факелу выброса и составляет 920 мг/кг почвы (на глубине отбора проб 10-20 см), что примерно в 9 раз больше, чем в точке отбора пробы на расстоянии 15 км.

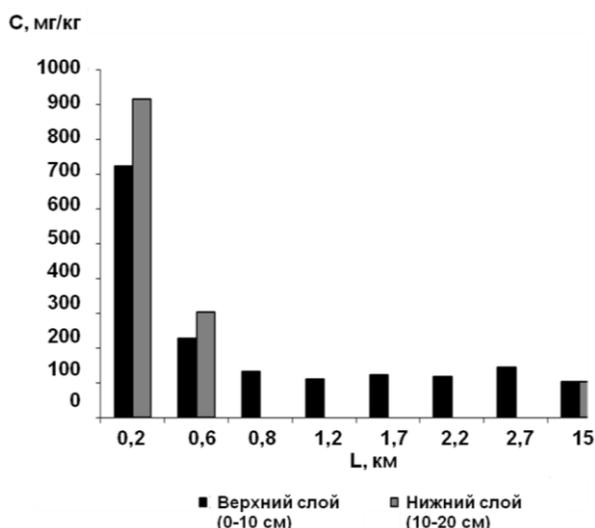


Рис. 3. Распределение сульфат-ионов в почве на территории санитарно-защитной зоны
Fig. 3. The distribution of sulfate ions in a soil of sanitary protection zone

Цеха отбелки целлюлозного производства и хлорный завод являются источником выбросов хлора и диоксида хлора. Установлено, что наблюдается тенденция снижения содержания хлорид-ионов в почвах по мере удаления от производственных корпусов предприятия (рис. 4), что однозначно указывает на поступление хлора в почвы из состава выбросов предприятия. Так, в непосредственной близости от производственных цехов (до 0,6 км), концентрация хлорид-ионов составляет 87,0-69,9 мг/кг почвы, что в 4-5 раз превышает содержание хлорид-ионов в почве на расстоянии 15 км. Для распределения хлорид-ионов в почвах характерно повышенное (в 1,6-1,7 раза) содержание хлорид-ионов в верхнем почвенном слое (0-10 см), по сравнению с нижним слоем, на глубине 10-20 см.

Кафедра экологии и БЖД

По величине концентрации (мг-экв/кг почвы) содержащиеся в почвенном растворе основные ингредиенты можно расположить в следующей последовательности: $\text{Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^-$.

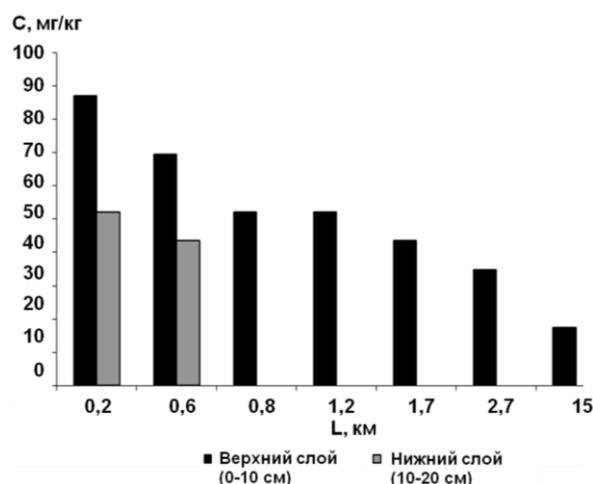


Рис. 4. Распределение хлорид-ионов в почве на территории санитарно-защитной зоны
Fig. 4. The distribution of chloride ions in a soil of sanitary protection zone

Согласно экспериментальным данным, наиболее существенные изменения химического состава почв наблюдаются в радиусе до 0,6 км от источника выбросов. Именно в этой зоне в почвы поступает основная масса техногенного вещества выбросов вследствие небольшой высоты труб предприятий (высота дымовых труб ЦКРИ-1,2 равна 25 м, высота дымовых труб котельных отделений ТЭС-2, 3 Филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Братске и ТЭЦ-6 равна 90-120 м).

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что почвы в зоне влияния выбросов Филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Братске и ТЭЦ-6 характеризуются повышенным содержанием хлорид-ионов, гидрокарбонат-ионов, соединений серы, кальция и натрия.

Полученные данные позволяют оценить уровень загрязнения почвенного покрова компонентами выбросов Филиала ОАО «Группа «Илим» в г. Братске и ТЭЦ-6 и могут быть использованы для формирования информационной базы данных о состоянии почвенного покрова зон промышленного воздействия в г. Братске.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Минеев В.Г.** Практикум по агрохимии. М.: Химия. 1989. 448 с.;
Минеев V.G. Practical works on Agricultural Chemistry. М.: Khimiya. 1989. 448 p.

УДК541.128.13+541.128.3

А.А. Меркин, Ю.Е. Романенко, О.В. Лефедова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ АДсорБЦИИ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

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

Обсужден вопрос о кинетических характеристиках процесса насыщения образцов пористого никеля водородом при различном его начальном содержании на поверхности катализатора. Рассчитаны эффективные значения констант изучаемого процесса и проведено их сопоставление с результатами комплексного моделирования для образцов пористого и скелетного никелевых катализаторов.

Ключевые слова: пористый никель, скелетный никель, 2-пропанол, адсорбция водорода, кинетическое моделирование, константы скорости

Адсорбция водорода на поверхности металлов и катализаторов на их основе является основной стадией гидрогенизации. В связи с этим надежные кинетические характеристики стадий адсорбции водорода, полученные в условиях, тождественных проведению каталитической реакции, необходимы для более глубокого понимания и интерпретации результатов кинетических исследований гидрогенизационных процессов. Несмотря на то, что имеется достаточно большой объем экспериментальных данных по кинетике реакций жидкофазной гидрогенизации на скелетном никеле, например [1-3], в литературе практически отсутствует информация о кинетических закономерностях стадий адсорбции водорода на поверхности катализатора.

В настоящей работе обсуждены результаты экспериментального исследования кинетики поглощения водорода образцами пористого и скелетного никелевых катализаторов в водных растворах гидроксида натрия и комплексного моделирования кинетики гидрогенизации нитробензола и продуктов неполного восстановления нитрогруппы в водных растворах 2-пропанола с различным содержанием спирта.

На рисунке приведены данные, иллюстрирующие процесс насыщения поверхности пористого никеля после частичного снятия адсорбированного водорода малеатом натрия в 0,01 М водном растворе гидроксида натрия для различных исходных количеств катализатора и органического соединения. При увеличении количества вводимого малеата натрия по отношению к массе катализатора снижается количество водорода, спо-

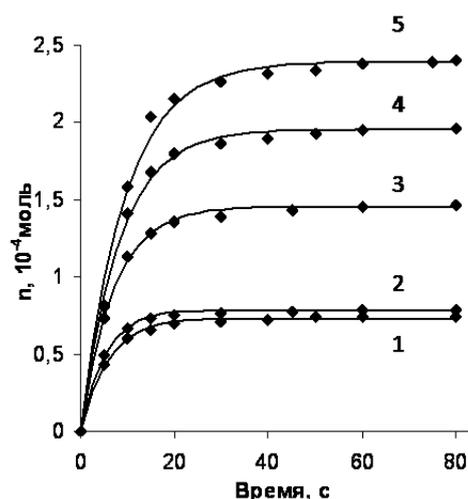


Рис. Зависимости количества поглощенного водорода от времени на образцах пористого никеля, содержащих различное количество адсорбированного водорода. Количество водорода, химически удаленного с поверхности, отвечает: 1 – $0,75 \cdot 10^{-4}$ моль; 2 – $0,75 \cdot 10^{-4}$ моль; 3 – $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль; 4 – $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль; 5 – $2,9 \cdot 10^{-4}$ моль; точки – эксперимент, линии – расчет; $m_{\text{кат}} = 5,0$ г, $T = 303$ К

Fig. The absorbed hydrogen amounts dependences on time on the porous nickel samples with different adsorbed hydrogen content: 1 – $0.75 \cdot 10^{-4}$ mol; 2 – $0.75 \cdot 10^{-4}$ mol; 3 – $1.5 \cdot 10^{-4}$ mol; 4 – $2.2 \cdot 10^{-4}$ mol; 5 – $2.9 \cdot 10^{-4}$ mol; points – experiment, lines – calculation; $m_{\text{cat}} = 5.0$ g, $T = 303$ K

собного адсорбироваться на его поверхности. С уменьшением степени заполнения поверхности катализатора адсорбированным водородом наблюдалось и снижение каталитической активности пористого никеля, что связано с увеличением степени окисления поверхности. Так рассчитанные нами константы скорости адсорбции водорода по экспериментальным данным [4] монотонно уменьшались при переходе от образца 1 к образцу 5,

соответственно, от $(6,9 \pm 4,7) \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ до $(4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

В условиях реального эксперимента значения констант, рассчитанные по скорости поглощения водорода в ходе реакции, отвечают некоторым эффективным значениям, которые могут отличаться на порядки от значений, характеризующих насыщение активной поверхности катализатора в отсутствие химических превращений в адсорбционном слое. В частности, это может быть связано с тем, что превращение различных групп обусловлено как взаимодействием с адсорбированным водородом [5], так и водородом, поступающим из газовой фазы. В этом случае, уравнение для расчета эффективной константы скорости, отвечающей процессу адсорбции водорода на никелевых катализаторах при одновременном его активном снятии – $k_{\text{H}_2}^{\text{ads}}$, можно записать в виде:

$$k_{\text{H}_2}^{\text{ads}} = r_{\text{H}_2}^{\text{погл}} / (c_{\text{H}_2} \cdot a_Y),$$

где $k_{\text{H}_2}^{\text{ads}}$ – эффективная константа, характеризующая поглощение водорода из газовой фазы, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $r_{\text{H}_2}^{\text{погл}}$ – скорость поглощения водорода из газовой фазы, $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, c_{H_2} – концентрация водорода, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$, a_Y – удельное количество свободных центров Y, способных адсорбировать водород, $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-3}$. В выбранных условиях проведения процесса концентрация водорода в растворе поддерживалась постоянной. При расчетах принималось, что a_Y в условиях активного снятия водорода с поверхности катализатора стремится к предельной величине адсорбции водорода.

Полученные значения эффективных констант адсорбции водорода были различны для гидрируемых соединений и отличались более чем на порядок для реакций гидрогенизации нитробензола и его промежуточных продуктов. Во многом это было связано с тем, что реакции превращений различных групп сопровождались протеканием параллельных процессов, например, обратимого/необратимого окисления поверхности катализатора и дегидрирования растворителя [6], а также участием в процессе различных форм адсорбированного водорода [5]. Значения констант приведены в таблице.

Значения эффективных констант скоростей процесса насыщения поверхности пористого никеля, рассчитанные нами на основании данных [4], сопоставимы в пределах одного порядка с полученными в условиях гидрогенизации – таблице. В дальнейшем значения констант использовали в качестве начальных приближений при моделировании кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации нитробензола и его промежуточных про-

дуктов с учетом возможных побочных процессов. Полученные значения констант – таблица II – были одного порядка и совпадали между собой в пределах погрешности.

Таблица

Константы стадии насыщения поверхности никелевых катализаторов водородом в условиях реакций гидрогенизации различных соединений в водных растворах 2-пропанола, найденные по экспериментальным данным (I) и полученные в результате комплексного моделирования (II)

Table. The nickel catalysts surface saturation constants under conditions of various compounds hydrogenation in an aqueous 2-propanol media found from the experimental data (I) and obtained by complex modeling (II)

Катализатор	x_2	$k_{\text{H}_2}^{\text{ads}} \cdot 10^2, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
		I	II
фенилгидроксиламин			
пористый	0,23	$8,3 \pm 2,3$	$6,0 \pm 3,0$
скелетный	0,23	$4,1 \pm 1,0$	$5,0 \pm 2,0$
	0,68	$2,1 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,6$
азобензол			
пористый	0,23	$2,5 \pm 0,7$	$3,2 \pm 0,4$
скелетный	0,23	$2,2 \pm 0,6$	$2,3 \pm 0,6$
	0,68	$0,7 \pm 0,2$	$3,0 \pm 1,0$
азоксибензол			
скелетный	0,68	$0,7 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,9$
нитрозобензол			
скелетный	0,68	$5,1 \pm 0,6$	$3,0 \pm 1,0$
нитробензол			
скелетный	0,68	$8,4 \pm 0,6$	$3,5 \pm 0,8$

ЛИТЕРАТУРА

- Лефёдова О.В., Нгуен Тхи Тху Ха, Буданов М.А., Комаров А.А. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 1. С. 37-41; Lefedova O.V., Nguyen Thi Thu Ha, Budanov M.A., Komarov A.A. // Zhurn. Fizich. Khimii 2012. V. 86. N 1. P. 37-41 (in Russian).
- Kopriviva K., Cerveny L. // Res. Chem. Intermed. 2008. V. 34. N 1. P. 93-101.
- Нгуен Тхи Тху Ха, Лефёдова О.В., Меркин А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 79-81; Nguyen Thi Thu Ha, Lefedova O.V., Merkin A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 10. P. 79-81 (in Russian).
- Улитин М.В., Романенко Ю.Е., Лефёдова О.В. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 6. С. 1060-1065; Ulitin M.V., Romanenko Yu.E., Lefedova O.V. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2012. V. 86. N 6. P. 1060-1065. (in Russian).
- Барбов А.В., Шепелев М.В., Филиппов Д.В., Улитин М.В. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1757-1763; Barbov A.V., Shepelev M.V., Filippov D.V., Ulitin M.V. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2010. V. 84. N 9. P. 1757-1763 (in Russian).
- Романенко Ю.Е., Комаров А.А., Буданов М.А., Лефёдова О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 28-31; Romanenko Yu.E., Komarov A.A., Budanov M.A., Lefedova O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 6. P. 28-31 (in Russian).

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Березина Г.Р., Фомина И.С.

Синтез и свойства макрогетероциклических соединений с фрагментами замещенных *m*-диаминов 3

Ефремов А.М., Семенова О.А., Баринов С.М.

Электрофизические параметры и концентрации заряженных частиц в плазме смесей метана с аргоном..... 7

Кочергина Л.А., Баделин В.Г., Лыткин А.И., Крутова О.Н., Дамрина К.В.

Стандартные энтальпии образования L-изолейцина и D,L-норлейцина и продуктов их диссоциации в водных растворах11

Самсонова И.Н., Фролов Е.И., Гаркушин И.К.

Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе Na,K||Br,VO₃.....15

Евдокимов А.Н., Курзин А.В.

Корреляция данных о парожидкостном равновесии в водно-спиртовых системах, содержащих соли аммония, с помощью электролитной модели UNIQUAC18

Феофанова М.А., Журавлев Е.В., Баранова Н.В., Рясенский С.С., Мантров Г.И.

Комплексообразование гепарина с антибиотиками пенициллинового ряда20

Шабельская Н.П., Захарченко И.Н., Ульянов А.К.

О влиянии природы катиона на процесс синтеза шпинели.....23

Саутина Н.В., Ситдикова К.И., Галяметдинов Ю.Г.

Идентификация микроэмульсионной и жидкокристаллической фаз системы вода/монододециловый эфир тетраэтиленгликоля/вазелиновое масло методом краевого угла смачивания27

Золотова Ю.И., Некрасова Т.Н., Назарова О.В., Добродумов А.В., Диденко Е.В., Панарин Е.Ф.

Сополимеры N-метил-N-винилацетамида с N,N-диметил- и N,N-диэтиламиноэтилметакрилатами.....31

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Тимин А.С., Румянцев Е.В.

Синтез неорганических гибридных материалов совместным осаждением гидроксидов Mg(II), Al(III), Cr(III) и адсорбция на них ионов Cu²⁺ и Pb²⁺36

Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Ризванова Л.Г.

Ионная флотация некоторых многозарядных катионов металлов оксифосом Б.....40

Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Мурын Д.Б.

Взаимодействие плазмы смесей хлороводород - аргон, - хлор, - водород с арсенидом галлия.....44

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Румянцева К.Е.

Электроосаждение сплавов кобальт-никель и цинк-никель из сульфатно-хлоридных электролитов47

Сафонова Т.В., Верещагин В.И.

Физико-химические процессы взаимодействия дисперсного диопсида с монтмориллонитом в полиминеральном глинистом сырье при обжиге52

Гришин Д.Ф., Павловская М.В., Сазонова Е.В.

Синтез поливинилхлорида и сополимеров на его основе в присутствии карбонильных комплексов железа.....56

Сагдеев К.А., Галлямов Р.Ф., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. Исследование процесса регенерации алюмопалладиевого катализатора методом сверхкритической флюидной экстракции	64
Мизонов В.Е., Балагуров И.А., Митрофанов А.В. Математическая модель формирования многокомпонентной смеси сегрегирующих дисперсных компонентов	67
Натареев С.В., Кокина Н.Р., Натареев О.С. Теплоперенос в теле сферической формы в конвективном потоке теплоносителя	71
Бадоев В.А., Волков М.В., Таршис М.Ю., Зайцев А.И. К расчету параметров поперечного сечения сыпучего материала во вращающемся цилиндрическом барабане.....	74
Чаусов Ф.Ф. Зависимость скорости роста кристаллов малорастворимых солей из растворов от степени покрытия поверхности адсорбируемой примесью в окрестности ее критического значения.....	76
Нагиев А.Г., Мамедов Дж.И., Гулиева Н.А. Моделирование нестационарных процессов переноса вещества и адсорбции в пористой среде на основе фрактала «дендрит»	80
Леонтьев В.К., Кораблева О.Н. О поверхности контакта фаз в газожидкостном эжекционном аппарате	84

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Наянова Е.В., Елипашева Е.В., Сергеев Г.М. Фотометрия кислотообразующих форм хлора, брома и иода в гипохлоритных растворах.....	87
Игнатенко О.В., Мещерова Н.А. Изучение химического состава почв в зоне техногенного воздействия промышленных предприятий г. Братска	89

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Меркин А.А., Романенко Ю.Е., Лефедова О.В. Определение констант скоростей адсорбции водорода на поверхности никелевых катализаторов	93
---	----

CONTENTS

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Berezina G.R., Fomina I.S.
Synthesis and properties of macroheterocyclic compounds with fragments of substituted *m*-diamines 3

Efremov A.M., Semenova O.A., Barinov S.M.
Electro-physical parameters and densities of charge species in methane and argon mixture plasma 7

Kochergina L.A., Badelin V.G., Lytkin A.I., Krutova O.N., Damrina K.V.
Standard enthalpies of formation of L-isoleucine and D,L-norleucine and products of their dissociation
in aqueous solutions.....11

Samsonova I.N., Frolov E.I., Garkushin I.K.
Research of phase equilibria in Na,K||Br,VO₃ ternary mutual system.....15

Evdokimov A.N., Kurzin A.V.
Data correlation on vapour-liquid equilibrium for water-alcohol systems containing ammonium salts
using electrolyte UNIQUAC model18

Feofanova M.A., Zhuravlev E.V., Baranova N.V., Ryasenskiy S.S., Mantrov G.I.
Complexation of heparin with antibiotics of penicillin series20

Shabelskaya N.P., Zakharchenko I.N., Ulyanov A.K.
On influence of cation nature on spinel synthesis process23

Sautina N.V., Sitdikova K.I., Galyametdinov Yu.G.
Identification of microemulsion and liquid crystalline phases in system of water/monododecyl ether
of tetra ethylene glycol/vaseline oil by contact angle method.....27

Zolotova Yu.I., Nekrasova T.N., Nazarova O.V., Dobrodumov A.V., Didenko E.V., Panarin E.F.
Copolymers of N-methyl-N-vinylacetamide with N,N-dimethyl- and N,N-diethylaminoethyl methacrylate.....31

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Timin A.S., Rumyantsev E.V.
Synthesis of inorganic hybrid materials with joint precipitation of Mg(II), Al(III), Cr(III) hydroxides
and adsorption on it Cu²⁺ and Pb²⁺ ions36

Lesnov A.E., Kudryashova O.S., Rizvanova L.G.
Ion flotation of some multiply charged metal cations by oksifos B40

Dunaev A.V., Pivovarenok S.A., Murin D.B.
Interaction of plasma of mixture of hydrogen chloride - argon - chlorine - hydrogen with gallium
arsenide44

Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V., Rumyantseva K.E.
Electrodeposition of cobalt-nickel and zinc-nickel alloys from sulfamate and chloride electrolytes47

Safonova T.V., Vereshchagin V.I.
Physico-chemical processes of interaction of disperse malacolite with montmorillonite in multimineral
clay materials at burning52

Grishin D.F., Pavlovskaya M.V., Sazonova E.V.
Synthesis of polyvinyl chloride and its copolymers in presence of carbonyl complexes of iron56

Sagdeev K.A., Gallyamov R.F., Sagdeev A.A., Gumerov F.M.
Study of regeneration process of aluminum- palladium catalyst by method of supercritical fluid extraction64

Mizonov V.E., Balagurov I.A., Mitrofanov A.V.	
Mathematical model of formation of multi-component mixture of segregating disperse solids	67
Natareev S.V., Kokina N.R., Natareev O.S.	
Heat transfer in spherical form body in convective flow of heat carrier	71
Badoev V.A., Volkov M.V., Tarshis M.Yu., Zaitsev A.I.	
On calculation of grain material cross section parameters in rotating cylindrical drum.....	74
Chausov F.F.	
Dependence of growth rate of crystals of slightly soluble salts from solutions on degree of surface covering by adsorbable impurity near its critical value	76
Nagiev A.G., Mamedov J.I., Gulieva N.A.	
Modeling of non-stationary processes of mass transfer and adsorption in porous media based on "dendrite" fractal.....	80
Leontiev V.K., Korableva O.N.	
On phase contact surface in gas-liquid ejection apparatus.....	84

ECOLOGICAL PROBLEMS OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

Nayanova E.V., Elipasheva E.V., Sergeev G.M.	
Photometry of chlorine, bromine and iodine ion acid forms in hypochlorite solutions	87
Ignatenko O.V., Meshcherova N.A.	
Study of soil chemical composition in area of anthropogenic action of industrial plants of Bratsk city	89

SHORT COMMUNICATIONS

Merkin A.A., Romanenko Yu.E., Lefedova O.V.	
Determination of hydrogen adsorption rate constants on nickel catalysts surface	93

A B S T R A C T S

*G.R. BEREZINA, I.S. FOMINA***SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUNDS WITH FRAGMENTS OF SUBSTITUTED M-DIAMINES**

Phenylendiamines and based on its macroheterocyclic compounds were synthesized by interaction indandione-1,3 with 2,4-diaminesulfonis acid and 2,4-diaminophenol. Data of infrared and electronic spectra were presented.

Key words: indandione, diamines, synthesis, spectroscopy, macroheterocyclic compounds

*A.M. EFREMOV, O.A. SEMENOVA, S.M. BARINOV***ELECTRO-PHYSICAL PARAMETERS AND DENSITIES OF CHARGE SPECIES IN METHANE AND ARGON MIXTURE PLASMA**

The investigation of steady-state plasma parameters and composition in CH₄-Ar mixtures under the condition of direct current glow discharge (p = 40–200 Pa, i = 30–70 mA) was carried out. The data on reduced electric field strengths, electron energy distributions and electron densities were obtained. The analysis of formation and decay kinetics for charged species was carried out

Key words: methane, argon, rate coefficient, rate, ionization

*L.A. KOCHERGINA, V.G. BADELIN, A.I. LYTKIN, O.N. KRUTOVA, K.V. DAMRINA***STANDARD ENTHALPIES OF FORMATION OF L-ISOLEUCINE AND D,L-NORLEUCINE AND PRODUCTS OF THEIR DISSOCIATION IN AQUEOUS SOLUTIONS**

Ethalpies of dissolution of crystalline L-isoleucine and D,L - norleucine in water and water solutions of potassium hydroxide were determined at 298.15K with direct calorimetric method. Standard enthalpies of formation of amino acids and products of their dissociation in aqueous solution were calculated.

Key words: thermodynamics, solutions, chemistry, calorimeter, amino acids

*I.N. SAMSONOVA, E.I. FROLOV, I.K. GARKUSHIN***RESEARCH OF PHASE EQUILIBRIA IN Na,K/Br,VO₃ TERNARY MUTUAL SYSTEM**

Phase equilibria of Na,K/Br,VO₃ ternary mutual system were studied by differential thermal analysis method. The ternary peritectic and eutectic compositions and temperature of peritectic and eutectic points were determined : NaBr-NaVO₃-KVO₃ (the temperature of peritectic point and the composition is 460°C, 15% equiv. NaBr; 42,5% equiv. NaVO₃ and 42,5% equiv. KVO₃); the temperature of eutectic point and the composition is 440°C, 13% equiv. NaBr; 14,5% equiv. NaVO₃ and 72,5% equiv. KVO₃); NaBr-KBr-KVO₃ (the temperature of eutectic point and the composition is 420°C, 13,33% equiv. NaBr; 6,67 % equiv. KBr and 80% equiv. KVO₃). Non- and mono variant equilibria were described.

Key words: phase equilibria, T-x-diagram, differential thermal analysis, eutectic, peritectic

*A.N. EVDOKIMOV, A.V. KURZIN***DATA CORRELATION ON VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM FOR WATER-ALCOHOL SYSTEMS CONTAINING AMMONIUM SALTS USING ELECTROLYTE UNIQUAC MODEL**

The extended UNIQUAC model was effectively used for the description of vapour-liquid equilibrium data in the ammonium salt-alcohol-water systems. Mean absolute deviations of calculated data from experimental ones on alcohol mole fraction in vapour phase were 0.004–0.006.

Key words: liquid-vapor equilibrium, water-alcohol systems, ammonium salts, extended electrolyte model UNIQUAC

*M.A. FEOFANOVA, E.V. ZHURAVLEV, N.V. BARANOVA, S.S. RYASENSKIY, G.I. MANTROV***COMPLEXATION OF HEPARIN WITH ANTIBIOTICS OF PENICILLIN SERIES**

Results of research of equilibriums in systems: heparin-ampicillin, heparin-benzylpenicillin were presented. The existence of protonated complexes of various compositions was shown.

Key words: heparin, anticoagulant, antibiotic, ampicillin, penicillin

N.P. SHABELSKAYA, I.N. ZAKHARCHENKO, A.K. ULYANOV
ON INFLUENCE OF CATION NATURE ON SPINEL SYNTHESIS PROCESS

In the given work the chromites formation processes for a number of transitional elements are considered. The influence of structure of electron shell of ions of transitional elements participating in processes of formation of structure on spinel forming rate was confirmed. It was pointed out that in a case of formation of spinel with high value of stabilization energy by a crystal field it is necessary to expect receiving stronger compound and delay of diffusive processes.

Key words: spinels, chromites, crystal field energy, solid phase synthesis

N.V. SAUTINA, K.I. SITDIKOVA, Yu.G. GALYAMETDINOV
IDENTIFICATION OF MICROEMULSION AND LIQUID CRYSTALLINE PHASES IN SYSTEM OF WATER/MONODODECYL ETHER OF TETRA ETHYLENE GLYCOL/VASELINE OIL BY CONTACT ANGLE METHOD

The ternary phase diagram of water/ monododecyl ether of tetraethylene glycol /vaseline was obtained by the set of methods. The boundaries of the phases were found and the nature of the equilibrium between the liquid crystal emulsion and microemulsion on polymer substrates were investigated. Using extreme changes in the values of the contact angle to identify the areas of the phase diagram was proposed. The influence of the polarity of polymer surfaces on wetting by various emulsion systems was considered.

Key word: phase diagram, lyotropic crystal emulsions, micro emulsions, wetting

Yu.I. ZOLOTOVA, T.N. NEKRASOVA, O.V. NAZAROVA, A.V. DOBRODUMOV, E.V. DIDENKO, E.F. PANARIN

COPOLYMERS OF N-METHYL-N-VINYLAcetAMIDE WITH N,N-DIMETHYL- AND N,N-DIETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE

New copolymers of open-chain N-vinylamide N-methyl-N-vinylacetamide with N,N-dimethyl-aminoethyl methacrylate and N,N-diethylaminoethyl methacrylate were synthesized by the method of free radical copolymerization. Copolymers of various composition and molecular mass were obtained. By the method of potentiometric titration it was shown that conformation states of macromolecules are different. Copolymers of more hydrophobic N,N-diethylaminoethyl methacrylate form hydrophobic domains at low degrees of protonation.

Key words: aminoethylmethacrylates, hydrophobicity, N-methyl-N-vinylacetamide, radical polymerization, structure formation

A.S. TIMIN, E.V. RUMYANTSEV

SYNTHESIS OF INORGANIC HYBRID MATERIALS WITH JOINT PRECIPITATION OF Mg(II), Al(III), Cr(III) HYDROXIDES AND ADSORPTION ON IT Cu^{2+} AND Pb^{2+} IONS

By means of joint precipitation of Mg(II), Al(III) и Cr(III) hydroxides the hybrid materials were obtained for subsequent adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions. The sorbent based on SiO_2 including jointly precipitated Al(III) and Mg(II) hydroxides was obtained with sol-gel technology. The obtained adsorbents were characterized by IR-spectroscopy and laser diffraction. The high efficiency of use of synthesized sorbent was shown. It allows recommending given materials as prospective sorbents for waste water purification.

Key words: adsorption, heavy metals, sorbents, sol-gel, hydroxides

A.E. LESNOV, O.S. KUDRYASHOVA, L.G. RIZVANOVA

ION FLOTATION OF SOME MULTIPLY CHARGED METAL CATIONS BY OKSIFOS B

The ion flotation of number of multiply charged cations by commercially available anionic surfactant – oksifos B (bis(alkylpolyoxyethylene) phosphate) was studied. The optimal conditions for the flotation of rare earth ions were determined.

Key words: ion flotation, oksifos B, rare earth elements

A.V. DUNAEV, S.A. PIVOVARENOK, D.B. MURIN

INTERACTION OF PLASMA OF MIXTURE OF HYDROGEN CHLORIDE - ARGON - CHLORINE - HYDROGEN WITH GALLIUM ARSENIDE

The study of plasma etching of GaAs in mixtures of HCl-Ar, HCl- Cl_2 and HCl- H_2 in a DC glow discharge was carried out. The rate of GaAs etching at dilution of HCl by argon and hydrogen was shown to decrease faster than the concentration of chlorine atoms. In mixtures of HCl- Cl_2 etching rate goes through a maximum at a content of about 75 % of chlorine. On the rising part of the curve, etching rate is proportional to the flow rate of the chlorine atoms, and after passing the maximum rate-limiting step is the desorption of etching products under ion bombardment.

Key words: plasma, radiation, etching, concentration, hydrogen chloride, argon, chlorine, hydrogen

R.F. SHEKHANOV, S.N. GRIDCHIN, A.V. BALMASOV, K.E. RUMYANTSEVA
ELECTRODEPOSITION OF COBALT-NICKEL AND ZINC-NICKEL ALLOYS
FROM SULFAMATE AND CHLORIDE ELECTROLYTES

Processes of electrodeposition of zinc-nickel alloys from sulfamate and chloride electrolytes were investigated. The possibility of obtaining the good-quality electroplating was shown at current densities from 0.5 to 5.0 A/dm².

Key words: binary alloys electrodeposition, nickel, cobalt, zinc, corrosion

T.V. SAFONOVA, V.I. VERESHCHAGIN
PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES OF INTERACTION OF DISPERSE MALACOLITE
WITH MONTMORILLONITE IN MULTIMINERAL CLAY MATERIALS AT BURNING

This article discusses the basic physical and chemical processes of interaction of malacolite with montmorillonite in fusible clay raw materials. It was established that after burning the maximum strength is increased for samples in compositions of which the ratio of montmorillonite and malacolite approaches to 2/1.

Key words: fusible clays, malacolite, montmorillonite

D.F. GRISHIN, M.V. PAVLOVSKAYA, E.V. SAZONOVA
SYNTHESIS OF POLYVINYL CHLORIDE AND ITS COPOLYMERS IN PRESENCE
OF CARBONYL COMPLEXES OF IRON

Iron complexes with cyclopentadienyl ligands were used for the synthesis of homo- and copolymers of vinyl chloride. A comparative analysis of the characteristics of vinyl chloride polymerization in the presence of dimer cyclopentadienyl iron and chlorine- and bromine-containing cyclopentadienyl iron complexes in combination with carbon tetrachloride and α -ethyl-2-bromoisobutyrate was conducted using experimental data. The molecular-weight characteristics of the polymer samples were studied. Block - copolymers of polyvinyl chloride with some vinyl monomers were prepared and their characteristics were evaluated.

Key words: polyvinyl chloride, iron carbonyl complexes, polyvinyl chloride copolymers, radical copolymerization

K.A. SAGDEEV, R.F. GALLYAMOV, A.A. SAGDEEV, F.M. GUMEROV
STUDY OF REGENERATION PROCESS OF ALUMINUM- PALLADIUM CATALYST
BY METHOD OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

Results of study of catalyst regeneration using supercritical carbon dioxide are presented.

Key words: benzene, supercritical carbon dioxide, catalyst

V.E. MIZONOV, I.A. BALAGUROV, A.V. MITROFANOV
MATHEMATICAL MODEL OF FORMATION OF MULTI-COMPONENT MIXTURE
OF SEGREGATING DISPERSE SOLIDS

A non-linear cell mathematical model of evolution of mixture components distribution at mixing more than two components was proposed. The optimal mixing time for such mixture was shown to differ strongly from optimal mixing time for separate components. Some examples of the process numerical modeling are presented.

Key words: multi-component mixture, segregation, Markov chain, state vector, transition matrix, mixture homogeneity

S.V. NATAREEV, N.R. KOKINA, O.S. NATAREEV
HEAT TRANSFER IN SPHERICAL FORM BODY IN CONVECTIVE FLOW OF HEAT CARRIER

Mathematical model of heat transfer for body of spherical form is given for conditions of convective supply of heat. The model adequacy was verified using clay heating as example.

Key words: heat transfer, heat conductivity, mathematic model

V.A. BADOEV, M.V. VOLKOV, M.Yu. TARSHIS, A.I. ZAITSEV
ON CALCULATION OF GRAIN MATERIAL CROSS SECTION PARAMETERS IN ROTATING
CYLINDRICAL DRUM

The equation of grain materials free surface which is taking place in the drum-type device working in a tumbler mode was received. Areas of material characteristic behavior were determined.

Key words: grain material, drum, characteristic behavior areas

F.F. CHAUSOV

DEPENDENCE OF GROWTH RATE OF CRYSTALS OF SLIGHTLY SOLUBLE SALTS FROM SOLUTIONS ON DEGREE OF SURFACE COVERING BY ADSORBABLE IMPURITY NEAR ITS CRITICAL VALUE

The dependence of growth rate of crystals of slightly soluble salts from solutions on the degree of surface covering by adsorbable impurity near its critical value was studied. The analysis explains discrepancies between the experimental data and the theoretical estimates which are given by model. Experimental data are partly less than theory.

Key words: crystal growth, crystallization from solution, effect of impurities, percolation transition, critical indexes of percolation

A.G. NAGIEV, J.I. MAMEDOV, N.A. GULIEVA

MODELING OF NON-STATIONARY PROCESSES OF MASS TRANSFER AND ADSORPTION IN POROUS MEDIA BASED ON " DENDRITE " FRACTAL

As statistical equivalents of highly porous catalysts and adsorbents the consideration of dendritic aggregates with different diameters inlets on their surface is proposed. The model of a dendrite in a class of fractals is developed. The approach for the binding parameters of fractal structures with the kinetic parameters of the transport process in porous media based on the " pseudochannel " is offered. The application efficiency of the concept of fractals manifests itself in the fact that these models allow not to simulate the equilibrium phenomena in porous media only, but also suitable for the inclusion of fractal parameters in the differential equations of dynamics.

Key words: high porous catalysts, adsorption, fractals, mathematic modeling mass-exchange processes

V.K. LEONTIEV, O.N. KORABLEVA

ON PHASE CONTACT SURFACE IN GAS-LIQUID EJECTION APPARATUS

"Sulfite numbers" were experimentally determined for the gas-liquid ejection apparatus. The specific interphase surface was calculated on the method proposed. A comparative assessment of the performance efficiency of gas-liquid ejection apparatus was carried out.

Key words: gas-liquid ejection apparatus, dispersion, specific interphase surface, "sulfite number", efficiency

E.V. NAYANOVA, E.V. ELIPASHEVA, G.M. SERGEEV

PHOTOMETRY OF CHLORINE, BROMINE AND IODINE ION ACID FORMS IN HYPOCHLORITE SOLUTIONS

To control the content changes of toxic oxoanions of chlorine (ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^-), bromine (BrO_3^-) and biogenic form of iodine (IO_3^-) during storage of sodium and calcium hypochlorite solutions (disinfection of drinking water) it was proposed to use the method of photometry with phenothiazine methylene blue dye. It was established that during the storage time of sodium and calcium hypochlorite solutions the concentration of hypochlorite and chlorite ions were reduced and the concentrations of redox reactions products: chlorate, perchlorate, bromate and Iodate were increased.

Key words: chlorine, bromine, iodine. acid ion form, determination, photometry, hypochlorite solution

O.V. IGNATENKO, N.A. MESHCHEROVA

STUDY OF SOIL CHEMICAL COMPOSITION IN AREA OF ANTHROPOGENIC ACTION OF INDUSTRIAL PLANTS OF BRATSK CITY

The chemical pollution of soil covers in an area of emission action of sulphate-cellulose production of "Gruppa Ilim" corporation branch in Bratsk city and heat station was studied. Soils are characterized with higher content of compounds of sulfur, calcium and sodium.

Key words: soil, pollution, sulphate-cellulose production, sulphate ions, calcium ions, sodium ions

A.A. MERKIN, Yu.E. ROMANENKO, O.V. LEFEDOVA

DETERMINATION OF HYDROGEN ADSORPTION RATE CONSTANTS ON NICKEL CATALYSTS SURFACE

The kinetic characteristics of the porous nickel saturation with hydrogen at various initial contents on the catalyst surface were studied. The effective constants of the process were calculated and were compared with complex modeling results of reaction kinetics on porous and Raney nickel catalyst samples.

Key words: porous nickel, Raney nickel, 2-propanol, hydrogen adsorption, kinetic modeling, rate constant

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. В случае обнаружения несоответствия между электронным и распечатанным вариантом, статья рассматриваться не будет (в случае незначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). 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 И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. 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**