

УДК 665.6

И.Ш. Хуснудинов, А.Г. Сафиуллина, Р.Р. Заббаров, С.И. Хуснудинов**МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕШЛАМОВ***(Казанский национальный исследовательский технологический университет)
e-mail: ismagil-kh@mail.ru)

В обзоре представлена обобщенная классификация отходов, образующихся на нефтеперерабатывающих и нефтедобывающих производствах. Приведена сравнительная характеристика методов утилизации и обезвреживания нефтешламов.

**Хуснудинов Исмагил Шакирович -**

член-корр. АН Республики Татарстан, д.т.н., профессор кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ.

Область научных интересов: экстракционные методы переработки тяжелого нефтяного сырья, переработка и утилизация техногенного сырья, получение моторных топлив из возобновляемых источников сырья.

E-mail: ismagil-kh@mail.ru,
тел.: +79196285059

**Заббаров Руслан Раисович –**

к.т.н., доцент кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ.

Область научных интересов: переработка и утилизация техногенного сырья.

E-mail: cnelty1999@mail.ru,
тел.: +79274060362

Хуснудинов Сулайман Исмагилович –

магистр кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ.

Область научных интересов: переработка тяжелого нефтяного сырья.

E-mail: sh92@bk.ru,
тел.: +79172929347

Ключевые слова: нефтешлам, утилизация, обезвреживание**ВВЕДЕНИЕ**

Деятельность любого нефтеперерабатывающего и нефтедобывающего предприятия неизбежно связана с техногенным воздействием на

окружающую среду. В России ежегодно образуется более 3 млн. т нефтешламов. На нефтедобывающие компании приходится более 1 млн. т нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов; на нефтеперерабатывающие предприятия – 0,7 млн. т; на нефте базы – 0,3 млн. т; другие источники (ж/д транспорт, аэропорты, морские порты) – 0,5 млн. т.

* Обзорная статья

В целом, в мире объемы образования нефтяных отходов достигают 10 млрд. т [1-3].

Необходимость утилизации нефтешламов обусловлена рядом причин:

1) они приводят к загрязнению литосферы, воздушного и водного бассейнов и представляют угрозу здоровью населения;

2) шламонакопители опасны и в пожарном отношении [4, 5];

3) амбары занимают значительные площади, и из-за их нехватки нефтяные отходы часто сжигают без очистки отходящих газов [3, 6];

4) отходы содержат ценнное углеводородное сырье.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОТХОДОВ

Для обозначения всей совокупности отходов производства и потребления, которые на данном этапе развития науки и техники могут быть использованы в народном хозяйстве, введено наиболее общее понятие «вторичные материальные ресурсы» [7]. В особую группу выделены нефтяные отходы, которые относятся к токсичным продуктам органического происхождения с возможными минеральными примесями. Они могут быть горючими (жидкие горючие отходы), негорючими или ограниченно горючими (нефтешламы, осадки из очистных сооружений, мазутная земля и т.п.).

Первая наиболее полная классификация отходов представлена в работе [4] (табл. 1).

Таблица 1

Категории отходов
Table 1. Waste categories

Категория отходов	Происхождение отходов и их разделение по группам
I – отходы безреагентной обработки нефтесодержащих сточных вод	Нефтесодержащие осадки из очистных сооружений
	Жидкие нефтеотходы из очистных сооружений
	Шламы из прудов шламонакопителей НПЗ
	Верхний слой из прудов-шламонакопителей НПЗ
	Нефтесодержащие осадки из кустовых очистных сооружений и очистных сооружений крупных предприятий
II – отходы реагентной обработки нефтесодержащих сточных вод	Жидкие нефтеотходы из кустовых очистных сооружений и очистных сооружений крупных промпредприятий
III – отходы ЛВЖ и продуктов на их основе	Растворители и промывные жидкости (бензин-калоша, толуол и др.)
	Отходы лаков, нитрокрасок, эмалей и пр.
IV – отходы трудноразделяемых нефтесодержащих и др. органических жидкостей и паст	Эмульсии, концентраты станочных эмульсий типа СП-3, ИПХ-45Э, ЭТ-1 и т.д.
	Продукты обработки высококонцентрированных растворов на основе "Лабомида" и другие СПАВ
	Флотоконцентраты, в т.ч. кустовых очистных сооружений
V – прочие жидкие и полужидкие нефтесодержащие и т.п. отходы	Не принимаемые в регенерацию масла, продукты зачистки нефтяных и мазутных резервуаров
	Жировые отходы, кубовые остатки и др.
	Кислые гудроны и прочее

Таблица 2

Основные источники углеродсодержащих отходов
Table 2. Main sources of carbon-containing wastes

Наименование	Состав отхода	Количество, млн. т/год
Твердые бытовые отходы	Органические вещества – 60-70% (углерод – 35%), зольность – 30-40%, влажность общей массы – 40-50%	Россия – 130,0; Москва и область – 6,0
Нефтешламы из отстойников нефтеперерабатывающих заводов, ж/д предприятий, нефтебаз и ремонтных заводов	Нефтепродукты – 20-30%, вода – 20-30%, механические примеси – 40-50%	Всего в России – 3,0, нефтеперерабатывающие заводы – 1,4, нефтебазы – 0,3, федеральные железные дороги – 1,3
Загрязненный нефтепродуктами грунт территории ж/д предприятий, нефтебаз и ремонтных заводов	Нефтепродукты – 0,1-5 г/кг, влажность – 40-50% от общей массы	Железные дороги – 330, нефтебазы – 80, нефтеперерабатывающие заводы – 100
Угольный шлам	Углерод – 10-30%, зольность – 70-90%	5,0
Отработанные масла и смазки, бумажные фильтры машин и механизмов	Нефтепродукты – 90%, влага – 8%, металлические и минеральные включения – 2%	Железные дороги – 0,06; по России в целом – 0,4

Качественный состав и объемы образования различных нефтяных отходов в РФ приведены в табл. 2 [2].

Нефтяные шламы представляют собой смесь нефтепродуктов, воды и механических примесей. В прудах-шламонакопителях эта смесь расщепляется, образуя три слоя [4]: нижний слой, или донный осадок, состоящий на 70% из твердой фазы, пропитанной нефтепродуктами (до 5-10%) и водой (до 25%); средний слой – из воды, загрязненной нефтепродуктами и взвешенными веществами; верхний слой – из эмульгированного слоя нефтепродуктов, содержащего в основном до 5% механических примесей.

Иная характеристика слоев нефтешлама рассмотрена в работе [8], согласно которой 1-й слой – нефтемазутный (ловушечная нефть); 2-й – водный; 3-й – свежешламовый черный слой; 4-й – эмульсионно-шламовый слой; 5-й – суспензионно-шламовый слой; 6-й – битуминозно-шламовый слой. Состав нефтяного шлама зависит не только от происхождения последнего, но и от длительности его хранения [9].

2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ

Существует множество подходов для классификации методов переработки нефтяных отходов. Согласно первому подходу, методы переработки шламов можно разделить на недеструктивные и деструктивные.

Недеструктивные методы: контролируемая открытая выгрузка; захоронение; применение

маслянистых шламов в сельском хозяйстве; внесение шлама в качестве органического удобрения.

Деструктивные методы включают в себя: сжигание на месте или вместе с бытовыми отходами с предварительным обезвоживанием; включение в цемент при его производстве влажным путем; аэробная обработка [9].

Согласно другой классификации [4], в настоящее время наметились в основном три пути использования тяжелых обводненных нефтяных остатков:

1) предварительное обезвоживание, термическая или пресс-сушка обводненного шлама и дальнейшая переработка полученных нефтепродуктов по известным схемам;

2) переработка шлама на газ и парогаз;

3) сжигание нефтяных шламов в виде водных эмульсий и использование выделяющегося тепла.

Однако, данные подходы к классификации не отражают всего спектра используемых в настоящее время методов утилизации нефтяных шламов. Например, остаются практически незатронутыми метод пиролиза, крекинга, химические методы с применением специальных реагентов, разделение центрифугированием и т.д.

Наиболее полная характеристика основных методов утилизации и переработки нефтеодержащих отходов приведена в табл. 3 [10]. В табл. 4 приведены характеристики различных установок обезвреживания отходов и проведен их сравнительный анализ [2].

Таблица 3

Характеристики основных методов утилизации и переработки нефтеодержащих отходов
Table 3. Parameters of main methods for utilization and processing of oil-containing wastes

	Разновидность метода	Основные преимущества	Ограничения в использовании
1. Термический	1.1 Сжигание в открытых топках	Не требуется больших затрат	Неполное сгорание нефтепродуктов, высокая опасность загрязнения воздушно-го бассейна
	1.2 Сжигание в печах различного типа и конструкции	Применяется для многих видов отходов. Объем образующейся золы в 10 раз меньше исходного продукта. Высокая эффективность обезвреживания	Большие затраты по очистке и нейтрализации дымовых газов
	1.3 Сушка в сушилках различных конструкций	Уменьшение объема в 2-3 раза. Сохранение ценных компонентов. Возможность комбинирования с другими процессами	Большие расходы тепла
	1.4 Пиролиз	Высокая степень разложения. Возможность использования продуктов разложения	Высокие материальные и энергетические затраты
	1.5 Способ AOSTRA (сочетание термической сепарации, пиролиза и сжигания)	Твердые остатки переработки шлама являются экологически безопасными. Более экономичный в сравнении со сжиганием	Высокие энергетические затраты

2. Химический метод	2.1 Затвердевание путем диспергирования с гидрофобными реагентами на основе негашеной извести, цемента или других материалов	Высокая эффективность. Продукты могут быть использованы в дорожном строительстве	Требует применения специального оборудования, значительного количества известий высокого качества, проведения дополнительных исследований воздействия на окружающую среду образующихся гидрофобных продуктов
3. Биологический	3.1 Биоразложение путем внесения в почву (смешения)	Сравнительно небольшие затраты	Требует значительных земельных участков. длительность процесса, ограниченность, экологический ущерб
	3.2 Биоразложение с применением специальных штаммов бактерий, биогенных добавок и подачи воздуха	Возможность интенсификации процесса. Требует незначительных капитальных затрат	Требуется значительная подготовка земельных участков и специальное оборудование; необходимость поддержания определенных температур для протекания процесса, существует ограничение по климатическим условиям
4. Физический метод	4.1 Гравитационное отстаивание	Не требует больших капитальных и эксплуатационных затрат	Низкая эффективность разделения
	4.2 Разделение в центробежном поле	Возможность интенсификации процесса.	Требуется специальное оборудование, высокие капитальные затраты, невозможность разделения шламов с близкими значениями плотностей фаз
	4.3 Разделение фильтрованием	Сравнительно низкие затраты. Более высокое качество целевых продуктов	Необходимость смены и регенерации фильтрующих материалов, введение специальных структурообразующих наполнителей, малая пропускная способность
	4.4 Экстракция	Требуется специальное оборудование, растворители	Необходимость регенерации экстрагента, не полнота извлечения нефтепродуктов
5. Комбинированный метод	5.1. Применение специально подобранных деэмульгаторов	Возможность интенсификации процессов	Высокая стоимость реагентов. Требует применения специального дозирующего оборудования, перемешивающих устройств. Образуются не утилизируемые твердые отходы

Таблица 4

Характеристика установок обезвреживания отходов
Table 4. Parameters of oil-sludge utilization devices

Наименование установки, технология обезвреживания отходов	Процесс утилизации	Производительность, т/ч	Стоимость обезвреживания, долл./т	Капит. затраты, долл./т, утилизируемых отходов в год	Степень очистки (*от углеводородов; **от солей тяжелых металлов)
Печь сжигания (США)	Сжигание жидкых отходов при 1000-1100 °C	40	60-100	1300	*Менее ПДК; **не обезвреживает
Печь сжигания «Вихрь» (Россия)	Сжигание жидкых отходов при 800-1100 °C	1,0	30-50	450	*Более ПДК; **не обезвреживает
Вращающаяся печь «Waste Utilization Technologies» (США)	Углеводороды при 810-890 °C	1,0	100-120	1600	*Менее ПДК; **не обезвреживает

Наименование установки, технология обезвреживания отходов	Процесс утилизации	Производительность, т/ч	Стоимость обезвреживания, долл./т	Капит. затраты, долл./т, утилизируемых отходов в год	Степень очистки (*от углеводородов; **от солей тяжелых металлов)
Печь с псевдоожиженым слоем «Dort Oliver GmbH» (Германия)	Сжигание отработанных масел, орг. растворителей, осадков биол. очистных сооружений при 760-810 °C	50,0	50-200	4000	*Менее ПДК; **не обезвреживает
Печь газификационная с катализитическим блоком (Германия)	Сжигание осадков активного ила	5,0	0	1600	*Менее ПДК; **не обезвреживает
Печь газификационная с катализитическим блоком «Molten Metal Technol.»	Катализитическая газификация при 1650 °C	3,0	0	1100	*Менее ПДК; **менее ПДК
Доменная мини-печь (Россия)	Восстановительное обезвреживание шлаков	10,0	0	330	*Менее ПДК; **менее ПДК
Печь пиролизная OFS (Германия)	Пиролиз нефтепродуктов, ила при 450 °C	1,0	0	200	*Менее ПДК; **не обезвреживает
Технология химической обработки грунта фирмы «Meiss-ner Grund-bau»	Обезвреживание нефтеотходов и рекультивация	-	30	-	*Менее ПДК; **менее ПДК
Технология химического отверждения грунта фирмы «West Alpine»	Смешивание с реагентом на основе извести	-	30-40	-	*Менее ПДК; **менее ПДК
Технология электрохимического обезвреживания	Очистка грунта постоянным током напряжением 50 В	-	70-150	-	*Более ПДК; **менее ПДК
Технология электрокинетической очистки	Перенос загрязнений в почвах и грунтах под действием тока	-	120-170	-	*Более ПДК; **менее ПДК

Приведенные в табл. 4 данные по капитальным затратам (свыше 400 долл./т) могут быть несколько завышены в связи с освоением новых разработок и способов утилизации нефтешламов.

Согласно зарубежным источникам стоимость сжигания 1 т нефтешлама в 2001 г. составляла 250-420 марок ФРГ, экстракции – 100-200, захоронения – 175-220, биоразложения – 135-220 [11].

2.1 Физические методы

Данную группу методов можно разделить на следующие разновидности: гравитационное отстаивание; разделение в центробежном поле; разделение фильтрованием; экстракция; электромагнитное и волновое воздействие [12, 13]; смешение с добавками, адсорбентами с получением товарных продуктов.

2.1.1 Гравитационное отстаивание

На территории каждого нефтеперерабатывающего завода, эксплуатирующегося в течение десятилетий, существуют нефтешламовые пруды – природные отстойники, в которых накапливаются в больших количествах нефтяные отходы.

В промышленности метод реализуется в сосудах горизонтального или вертикального типа большой емкости, где нефть отстаивается за счет гравитационных сил в течение нескольких часов

при термическом воздействии и небольшом избыточном давлении. Типовая конструкция состоит из отражателя, перегородок, каплеобразователя, змеевиков для нагрева и устройств выгрузки.

Например, известна конструкция отстойника с промежуточными перегородками, которые выполнены со снижением высоты расположения нижних кромок по ходу движения жидкости [14], что позволяет работать при малой высоте границы раздела нефть – вода, уменьшает вероятность попадания отделенной воды снова в нефтяной отсек переливанием через перегородку. Для сокращения времени отстоя также предлагается проводить предварительную обработку эмульсии завихрителем [15].

Гравитационное отстаивание реализуется и в динамическом режиме в аппаратах типа ГДС (гравитационно-динамический сепаратор). Разделение двух жидкостей происходит за счет специальным образом организованного движения, при котором достигается ускоренная коалесценция мелких капель масел и нефтепродуктов, а затем их отделение от водной среды, в том числе, под действием сил естественной гравитации. Стоимость установки ГДС (Ф)-10 в 2012 г. составляла 2 940 000 руб. [16, 17].

Достоинства метода гравитационного отстаивания – не требует больших капитальных и эксплуатационных затрат; может быть составной частью комбинированного метода. Недостатки – низкая эффективность разделения и длительность процесса; область применения ограничена; большой объем образуемых остатков.

2.1.2 Разделение в центробежном поле

Сепараторы – это центрифуги с вертикальным высокоскоростным барабаном, которые применяются, главным образом, для осветления и разделения жидкостей с небольшим содержанием твердых примесей. При большом содержании твердых веществ в перерабатываемой суспензии (до 60%) используют декантеры. Основными требованиями в этом случае будут высокая скорость барабана, мощный привод шнека и скорость шнека [18].

На установках фирмы «ALFA-LAVAL», «Флоттвег» по переработке нефтешламов путем центрифугирования шлам разделяется на три фазы: углеводородную, водную и механические примеси [10].

Декантеры, предлагаемые фирмой ГЕА Вестфалия Сепаратор для очистки бурового раствора, нефтесодержащих и сточных вод, имеют малый угол конусной части барабана для оптимального обезвоживания и гидравлический привод шнека для получения максимальной мощности [18].

Для снижения содержания остаточных углеводородов в твердой фазе и снижения энергозатрат предлагается твердую фазу, выходящую из трехфазной центрифуги, дополнительно обрабатывать в смесителе горячим дистиллятом, затем разделить в высокооборотной двухфазной декантерной центрифуге меньшей производительности [19].

Например, себестоимость переработки 1т нефтешламов на трехфазных декантерах на 2013 г. составляла 700-800 руб., в т.ч. энергетические затраты – 300 руб. [20].

Одной из разновидностей центробежных сепараторов являются гидроциклоны, основанные на разделении частиц твердой фазы во вращающемся потоке жидкости. Себестоимость подготовки 1 м³ чистого нефтепродукта на установках, комплектуемых гидроциклоном составляет 2865 руб. при производительности установки 5-15 м³/ч по исходному нефтешламу [21].

Достоинства разделения с помощью центробежных сил – возможность уменьшения количества отходов и повторное использование части отделившейся воды, нефти. Недостатки – требуется специальное оборудование; неполнота отделения нефтепродуктов от образуемых осадков и сточных вод; невозможность разделения фаз с

близкими значениями плотностей; область применения ограничена.

2.1.3 Применение фильтров и мембран

Для разделения нефтешлама также используют фильтры [22]. Ведущими фирмами по переработке нефтешламов этими методами являются TEKNOFANGHI, AND RITZ [9]. На первой технологической ступени осуществляется интенсивное перемешивание шламов различного состава с целью усреднения. Далее в шлам для улучшения его структурных свойств добавляют летучую золу или угольный порошок. Затем вводят полиэлектролиты и реагенты, в результате чего удельное сопротивление фильтрации шлама снижается до минимума, и он направляется для обезвоживания на ленточный фильтр-пресс [5]. После подсушивания данного остатка образуется гидрофобный порошкообразный продукт серого цвета. Выделенный фильтрат при отстаивании способен расслаиваться на нефть (нефтепродукт) и воду [9].

Механическое обезвоживание на ленточных фильтр-прессах требует предварительной обработки высокомолекулярными катионными флокулянтами. Такую технологию предлагает фирма "Штокхаузен" с использованием флокулянтов "Праестол" и фирма NETZSCH [23].

В изобретении [24] для разделения гидрофобной фазы эмульсию последовательно пропускают через мембранные фильтры с увеличивающимися размерами пор. Блоки мембранных фильтров установлены параллельно и их количество уменьшается по направлению потока. Для ускорения процесса разделения фаз предлагается обеспечить интенсивную аэрацию системы [25].

Французским институтом нефти совместно с акционерным обществом «РОН-Пуллен» разработан процесс регенерации масел методом ultraфильтрации, которую проводят в присутствии растворителя – ацетона или спирта [7].

При обезвоживании 100 м³/ч сырья расходы для камерного пресс-фильтра составляют 1450 евро/день, а ленточного пресс-фильтра – 1200 евро/день [26].

Достоинства фильтрования – сравнительно низкие затраты; высокая степень надежности метода; более высокое качество целевых продуктов; менее жесткие требования к качеству сырья. Недостатки – необходимость смены и регенерации фильтрующих материалов; введение специальных структурообразующих наполнителей; экологические проблемы не решаются полностью из-за больших объемов образуемых остатков [10].

2.1.4 Экстракция. Промывка водой

Экстракция используется для извлечения нефтяного компонента, основана на селективной

растворимости нефтепродуктов в органических растворителях. Растворители должны полно и достаточно просто регенерироваться, с небольшими энергозатратами. Известно использование в качестве растворителей фреонов, спиртов, водных растворов ПАВ [9].

Был предложен процесс обработки резервуарных шламов по методу LANSCO американской фирмой TEXAS NAFTA IND.INC. В основе технологии лежит экстракционный метод обработки шламов для приведения их в подвижное состояние с последующим разделением методом центрифугирования [23].

Также было обнаружено, что при смешении нефтешламовой эмульсии с мазутом, можно обеспечить частичное обезвоживание сырья [27].

В последние годы фирмой Baroid разработаны специальные установки, позволяющие очищать буровой шлам путем трехступенчатой промывки шлама различными растворителями в полностью закрытой системе Unitired Solids Control [9].

Очистка 1 т нефтешлама моющей композицией на основе ПАВ обходится примерно 1-3 тыс. руб. [28].

В ходе исследований [29] был проведен процесс разрушения различных эмульсий с использованием деэмульгатора и водного раствора солей. Показано, что комбинация термохимического способа с воздействием солевого раствора интенсифицирует обезвоживание устойчивых эмульсий.

Финская технология очистки нефтешлама производительностью 30-50 м³/ч включает следующие стадии: грубая очистка шлама от механических примесей, дальнейшая подача в реактор с незначительным количеством органического реагента, где при низком давлении происходит реакция деления нефтепродукта и инородных веществ (воды и механических примесей), фильтрация полученного продукта. Себестоимость чистого нефтепродукта - 1600-3000 руб/м³ [30].

В изобретении [31] процесс обезвоживания осуществляют путем смешения эмульсии с ацетоном в массовом соотношении (1:0,5)-(1:2) соответственно с последующим отстаиванием рабочей смеси до образования двухфазной системы и разделением полученных фаз (число ступеней контакта от 1 до 4).

В соответствии с технологией компании Mobil Oil, в резервуар закачивается некоторое количество химического раствора на водной основе вместе с каким-либо растворителем или легкой нефтью. Слой воды нагревается, чтобы растворить поверхностный слой донного осадка, что позволяет химреагенту проникнуть глубже. Разрушаю-

щий эмульсию компонент обеспечивает разделение слоев нефти и воды [9]. В качестве органического растворителя авторы [32] предлагают использовать смесь α-олефинов C6-C30, получаемую термодеструкцией из полиэтиленовых отходов; побочные продукты хлорорганических производств; низкокипящие парафиновые углеводороды, широкую фракцию легких углеводородов, газовый конденсат и т.д.

Недостатки процесса экстракции заключаются в применении дорогостоящего растворителя, необходимости дальнейшей его регенерации, и неполноте извлечения углеводородного компонента.

2.1.5 Электромагнитное и волновое воздействие

В последнее время активно развивается технология обезвреживания отходов с применением микроволнового нагрева, которая имеет ряд преимуществ перед другими способами: бесконтактный подвод тепла, быстрый нагрев по всему объему, полная автоматизация процесса, отсутствие вторичных отходов, простота и надежность эксплуатации.

Метод микроволнового воздействия обеспечивает повышение качества разделения водонефтяной эмульсии путем увеличения числа и интенсивности соприкосновения между собой капель воды в потоке водонефтяной эмульсии, находящейся под воздействием СВЧ-энергии в межтрубной зоне. Эффективность разделения обеспечивается благодаря установке структуры из элементов, которая разделяет поток водонефтяной эмульсии в межтрубной зоне на отдельные каналы. Она может быть выполнена в виде спирали, сетки или пластин из материалов круглого или плоского обтекаемого профиля [33].

В работе [34] рассмотрены вопросы разработки микроволновых технологических комплексов с адаптивным управлением для обработки водонефтяных эмульсий. В частности, представлены некоторые математические модели для вычисления параметров управления технологическим процессом.

Компания «Imperial Petroleum Recovery Corp» предлагает эмульсионный нефтешлам при температуре 26-65 °C подвергать микроволновой обработке, вследствие чего ускоряется последующее разделение эмульсии на фазы центрифугированием и отстаиванием. Степень извлечения нефти на этой установке составляла 98%.

В [35] производят трехкратную обработку смеси нефтешлама с деэмульгатором в количестве 2000 г/т в ультразвуковой кавитационной установке. После отстоя нефтешлама в течение 48 ч

получают нефтепродукт с содержанием воды менее 1% и воду с содержанием нефти до 500 мг/л.

В [36] очистка осуществляется совокупным воздействием ударных волн, механического столкновения частиц и кавитационного эффекта разбивания и отрыва пленок нефти на поверхности нефтезагрязненных зерен песка.

Предлагается технология в области утилизации индустриальных органических токсичных отходов как твердых, жидкых, взвесей, так и газообразных, посредством использования плазменного оборудования и высоких температур для контролируемой обработки органических веществ, опасных для окружающей среды. Капитальные затраты на утилизацию 300 т/год нефтяных отходов составляет 100 000 евро [37].

К недостаткам данной группы методов можно отнести высокие энергетические затраты и отсутствие коммерческих образцов, внедренных в промышленность.

2.1.6 Смешение с добавками, адсорбентами с получением товарных продуктов

В этом направлении наметились следующие тенденции.

Жидкие нефтешламы подвергают процессам гомогенизации и эмульгирования с помощью виброкавитационного измельчителя для приготовления стабильной водо-мазутной эмульсии с последующим сжиганием ее в котлах [9, 38, 39].

Данный процесс является простым, доступным, высокоэффективным и экономичным. Подобная установка стablyно работает на Ат-Фрауском НПЗ, на ОАО «Уфимский НПЗ» и ОАО «Хабаровский НПЗ», на ОАО «Шымкентнефтегрант» [12]. Недостаток данного способа заключается в том, что мазут необходимо сразу использовать по назначению, т.е. сжечь до того времени, пока эмульсия устойчива и не произошли процессы ее расслоения.

Другая тенденция предусматривает использование нефтяных отходов, например, отработанных масел, в качестве компонентов котельных топлив либо их совместную переработку с нефтью. Однако наличие загрязнений и присадок в отработанных маслах отрицательно влияет на работу электрообессоливающих установок, ухудшает разделение нефти, повышает содержание нефтепродуктов в сточных водах [7].

Третье направление предусматривает применение нефтяных отходов в строительстве, в качестве компонентов дорожных материалов, либо захоронение шламов. Наиболее подробно вопросы захоронения или дальнейшего использования нефтяного шлама в строительстве раскрыты автором [5, 9].

В зависимости от региона, стоимость захоронения нефтешлама в России варьирует от 700 до 1300 руб/м³ (24-45 долл. США). В связи с принятием правительством России более жестких законов, связанных с охраной окружающей среды, данные цифры для некоторых видов отходов доходят и до 7000 руб/м³ [40].

Однако сфера применения данного метода ограничена, поскольку требуется предварительная подготовка этого нефтешлама, применение их в качестве компонентов строительных материалов может негативно сказаться на свойствах конечного продукта, экологическая проблема остается нерешенной, или требуются огромные площади под полигоны для захоронения.

2.2 Химические методы

Суть химического метода состоит в нейтрализации оксидами щелочноземельных металлов нефтесодержащих отходов. При этом образуется гидроксид кальция в виде порошка с высокой удельной поверхностью, который способен адсорбировать углеводороды нефти. Каждая гранула покрыта слоем карбоната кальция, выполняющего функцию гидрофобной оболочки [10].

В [41] нефтешлам смешивают с обожженной размолотой известью в соотношении 1:1-2 соответственно, затем послойно промораживают и оттаивают в естественных условиях. В обезвоженную после промораживания и оттаивания смесь добавляют частично обезвоженную глину или буровой шлам в соотношении 1:0,5.

Фирмы «Фест Альпине» и «Лео Консульт» (ФРГ) разработали совместно установку для химического отверждения нефтесодержащих отходов, лаков, красок, кислых смол и т.д. Установка работает по принципу смешения отходов со специальными гидрофобными добавками на основе извести (так называемый «ДСР-процесс»). Фирмой «Мейснер Грундбау» рассмотрена технология химической обработки и обезвреживания нефтесодержащих отходов (маслосодержащие шламы, кислые гудроны, маслозагрязненные почвы, эмульсионные шламы и т.д.).

Наряду с основным компонентом реагента (негашеная известь), в его состав могут входить синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) на основе октилсульфатов, сульфанола и т.д. [5]. Предлагается также добавлять водомасло-растворимый ПАВ и пленкообразующий компонент. Для достижения стабильного суспензионного состояния смеси включают мешалку-турбулизатор. Турбулизация обеспечивает максимальное использование кислорода воздуха в качестве окислителя, что способствует образованию на поверхности кальцийсодержащего компонента прочной трехмерной пленки [32].

Стоимость стандартной установки для переработки бурового шлама по данной технологии УПБШ-10С составляет 1 960 000 руб., при этом получаются товарные гранулы для отсыпки дорог 3-ей категории.

В последнее время для сбора нефтепродуктов и нефтеотходов с поверхности водоемов, а также для извлечения нефтепродуктов из сточных вод, испытываются системы с использованием так называемых магнитных жидкостей. Их получают на основе таких компонентов, как вода, углеводороды, фторированные углеводороды, минеральные масла, вакуумные масла, кремнийорганические жидкости, ПАВ, а также на основе различных магнетиков, таких, как железо, магнетит (Fe_3O_4), кобальт [5].

Однако применение данного метода требует специального оборудования, значительного количества реагента, экологическая проблема до конца не решается, безвозвратно теряются ценные углеводороды, содержащиеся в нефешламах.

2.3 Биологические методы

Сущность биологического метода утилизации нефтяных отходов заключается в том, что микроорганизмы превращают нефтяные углеводороды в более простые соединения, накапливают эти органические продукты и вовлекают их в круговорот углерода.

Ключевая роль при биоразложении отводится микроорганизмам, способствующим внутриклеточному окислению нефтяных углеводородов [10].

Основные методы экологической биотехнологии – биовосстановление, биопереработка и биодеградация. Разработаны следующие методы: биодеградация *in-situ*, процессинг в жидкой и твердой фазе [42]. В первом случае микроорганизмы вносятся непосредственно в загрязненную почву и воду.

В работе [43] способ включает стадии введения в нефешлам органических компонентов, образования пористости обрабатываемого материала, завершения многокомпонентной взаимосвязи нефтеокисляющих микроорганизмов с изменяющимся по структуре компостным составом.

Реактор для утилизации бывает оборудован системой нагрева, и в нем присутствует специальная насадка для закрепления анаэробной ассоциации микроорганизмов. В результате деятельности микроорганизмов образуются газ и поверхностью-активные вещества, которые создают благоприятные условия для осаждения механических примесей из продукта. В верхней части реактора накапливается углеводородная фаза, а в нижней – вода. Остаточный нефешлам направляют

после анаэробного блока в биологический стабилизатор. В этом реакторе при постоянном присутствии культуры аэробных бактерий происходит утилизация остаточного нефтепродукта с образованием липидов и других продуктов [44].

Ex-situ реакторы делают возможным эффективное перемешивание, аэрацию и рост бактерий с повышенным контролем за временем отстоя, добавлением питательных веществ, температурой, pH и концентрацией [42].

Подобная технология раскрывается и в работе [45]. При этом анаэробное расслоение нефешлама можно осуществлять в присутствии метаногенных бактерий и биостимулятора; аэробную стабилизацию – в присутствии железо- и нефтеокисляющих бактерий, артробактерий, мицобактерий и родококков; аэробную доочистку – в слое толщиной 0,2 м с добавлением «Биорема» и питательных элементов.

Для ликвидации нефтяных загрязнений в почве и воде разработан ряд бактериальных препаратов, содержащих в своем составе активный штамм деструктор или консорциум микроорганизмов, обладающих катаболической активностью в отношении нефтяных углеводородов, и минеральные добавки. Практический интерес представляют микроорганизмы рода *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Rhodotorula*, *Rhodococcus* и т.д. [42].

Фирмой «Лео Консульт» разработан метод интенсивной биологической очистки загрязненной нефтепродуктами почвы, песка, глины и т.п. (Биосистем Эрде). Подобраны 33 штамма бактерий общей численностью 136 микроорганизмов, которые превращают ароматические и алифатические углеводороды в безвредные диоксид углерода (CO_2) и воду (H_2O).

Загрязненную нефтепродуктами почву, песок и т.п. гомогенно перемешивают с субстратами (микроорганизмами). Подготовленный таким образом материал подлежит складированию и выдержке на биоплощадке. Для защиты от ветра и размыва биоплощадку засевают травой.

ЗапсибНИГНИ для осуществления процесса обезвреживания предлагает сухой бактериальный препарат «Пути-дойл», полученный на основе природного штамма углеводороокисляющих бактерий *Pseudomonas putida* 36. Препарат активен только в кислородной среде и погибает в анаэробных условиях, что исключает заражение им земных недр [5].

Для очистки воды, загрязненной мазутной пленкой толщиной до 2-3 мм, применена биотехнология, включающая обработку биопрепаратором «Биоприн» с биогенными добавками, стимулирующими развитие нефтеокисляющей микрофло-

ры, и систему биофильтров, состоящих из синтетических волокнистых загрузок с иммобилизованной на них нефтеокисляющей биотой. Недостатком подобной технологии является необходимость высокой температуры (30-35 °C) для достижения положительного эффекта [42].

Также отечественными исследователями были запатентованы следующие составы для биологической очистки. В [46] препарат содержит глауконит содержащее вещество, биологически активный ил, стимулятор роста – янтарную кислоту, азотсодержащий биогенный элемент – мочевину и воду. В [47] состав для очистки нефтешлама и почвы от нефтяных загрязнений содержит в качестве нефтеокисляющих микроорганизмов активный ил из канализационных очистных сооружений нефтеперерабатывающего завода, удобрение и адсорбент. В качестве удобрения используют сухой избыточный активный ил с иловых карт, а в качестве адсорбента – опилки лиственных пород деревьев.

В [48] способ очистки заключается в том, что перед смешиванием с микроорганизмами и биостимулятором в нефтяной шлам добавляют чистую почву и древесные опилки, при этом в качестве микроорганизмов используют штамм бактерий *Bacillus* sp. ВНИИСХМ 131, а в качестве биостимулятора – белковую кормовую добавку "Биотрин".

Эксплуатационные затраты биологической ремедиации загрязненных или насыщенных углеводородами грунтов по технологии фирмы KEBAWK в расчете на одну тонну отходов: переработка накопленного нефтешлама до чистоты 97,6% – 110 долл. При этом содержание углеводородов в очищенных грунтах не выше 1%, в очищенной воде – не выше 0,05 мг/л [49]. В среднем, стоимость биологической переработки 1 м³ загрязненного грунта составляет 40-150 долларов [50].

Биоочистка, по сравнению с другими методами утилизации, обладает следующими преимуществами: безопасность с экологической точки зрения, загрязняющие вещества деградируют до практически безвредных для окружающей среды промежуточных продуктов. Однако метод имеет следующие недостатки: высокая стоимость реагентов; необходимость в выделении больших земельных участков под полигоны для утилизации; невозможность применения метода в холодное время года; экологический ущерб, из-за наличия в отходах тяжелых металлов, потеря углеводородных компонентов отходов.

2.4 Комбинированные методы

Часто для утилизации нефтяных шламов используют комплексные технологии. Например,

до подачи отходов на центрифуги или фильтр-прессы в них вводят водорастворимые полимерные электролиты, т.е. флокулянты. В результате их действия с поверхности твердых загрязнителей десорбируются частички воды и вследствие уменьшения поверхностного натяжения последние коалесцируют [10].

ОАО «Гипротюменнефтегаз» разработана технология обработки ловушечных эмульсий. Сыре обрабатывают реагентом, нагревают в подогревателе и направляют обратно в резервуар или на повторную обработку реагентом. Обработанная таким образом эмульсия после нескольких циклов циркуляции отстаивается в резервуаре. Затем возможна обработка в электрокоалесценторе или на центрифуге [51].

Фирма «Bird» предлагает нагревать нефтешлам до 80 °C, перемешивать с деэмульгатором и полизлектролитом в системе флокуляции твердой фазы бурового раствора. Далее на трехфазной центрифуге нефть и вода отделяются от твердой фазы.

В комплект установки фирмы «TOTAL», помимо флокулирующей системы и центрифуги, входит эффективная система очистки бурового раствора, включая вибросита, песко- и илоотделители [9].

Подобная технология обработки нефтяных отходов применена фирмой «KHD HUMBOLDT WEDAG AG». Сущность технологии заключается в том, что после декантирования и обработки деэмульгатором шлам подвергается двухступенчатой сепарации, вследствие чего извлекается нефть [52].

Согласно другому подходу, в диспергаторе смешивают нефтешлам с раствором поверхностно-активного вещества, после чего смесь подают в барботажный контактор, в который снизу поступает газобензиновый конденсат из газосепаратора. В результате совместного действия деэмульгатора и барботажного воздействия происходит разрушение эмульсий и разделение шлама на нефтяной и водный слой.

Для ускорения процесса расслоения нефтяного шлама в него закачивается пар при температуре 180-200 °C и подается реагент – деэмульгатор.

Очистка ПКГ (прудовый кислый гудрон) от серной кислоты осуществляется экстракцией водой с последующей нейтрализацией раствора серной кислоты гидроокисью кальция с образованием гипса. Нейтрализованный кислый гудрон обезвоживается и направляется на получение жидкого топлива. Часть нейтрализованного КГ перерабатывается методом управляемого крекинга в печное топливо и кокс. Печное топливо проходит стабилизацию и затем смешивается с остав-

шейся частью нейтрализованных кислых гудронов с получением мазута марки М-100. Стоимость переработки по данной технологии составляет 250 долл./т отходов [53].

В НГДУ "Туймазынефть" с 1995 г внедрена установка фирмы «Татойлгаз», основанная на технологии фирмы «Майкен» (Германия). Технология заключается в нагреве нефтешлама, обработке деэмульгаторами, разрушении эмульсии в декантаторе с предварительным отделением воды и механических примесей. Доведение до требуемого качества товарной нефти осуществляется на второй стадии – в испарителе и трехфазном сепараторе [54]. Аналогичный подход был применен для утилизации жидких нефтяных шламов на территории ООО «Промышленная экология». Проектная мощность предприятия составляет 150 000 т/г по жидкому нефтешламу [55].

Установки переработки нефтешламов серии УОГ-15 выпускаются производительностью от 1 до 40 м³/ч для жидких, твердых или смешанных типов нефтешлама, укомплектованы системой забора нефтешлама, виброситом, гидроциклоном и гравидинамическим сепаратором. Стоимость утилизации нефтяных шламов на данной установке составляет 200 долл./м³, нефтесодержащих отходов (НСО) – 150 долл./м³ [56].

2.5 Термические методы

Наиболее эффективным, хотя и не всегда экономически рентабельным, считают термический метод обезвреживания шлама. Из термических методов переработки нефтеотходов наиболее часто применяют сжигание, газификацию, пиролиз. Сжигание проводят в окислительной атмосфере, газификацию – в частично окислительной, пиролиз – без доступа воздуха. Также к этой группе можно отнести процессы, основанные на испарении водной и легкой углеводородной фазы нефтяного шлама.

Термические методы отличаются организацией аппаратурного оформления, технологическим режимом и характером применяемого сырья.

2.5.1 Сжигание

При сжигании нашли применение печи различных конструкций. Для отходов, содержащих не более 20% твердых примесей, широко используются печи кипящего слоя. При сжигании нефтяных шламов, содержащих до 70% примесей, распространение получили вращающиеся печи барабанного типа [2, 9, 23].

Примером крупной установки (штат Нью-Джерси, США) по сжиганию жидких отходов является инсинератор производительностью 4 м³ отходов/ч, сжигание осуществляется при 1000–1200 °C, время пребывания в зоне горения – не

менее 2,5 с. Установка оборудована скрубберным блоком типа Вентури, охладительным скруббером и уловителем аэрозоля. Стоимость утилизации жидких отходов в вышеописанной установке доходит до 65 долл. США за одну т жидких отходов [57]. Строительство комплекса на базе инсинераторов серии ИН-50 «под ключ» обойдется в 17–150 млн. руб. [58].

В России для сжигания жидких отходов используют турбобарботажные установки "Вихрь" производительностью до 1 т/ч. Температура сжигания 800–1100 °C. Установка снабжена системой утилизации тепла и очистки дымовых газов от аэрозоля и тумана из жидких нефтепродуктов и смол. Стоимость сжигания – 30–50 долл. США за 1 т [59].

На заводах Германии для обезвреживания шламов применяются печи с кипящим слоем, состоящие из вертикальной печи, в которую насосом в кипящий слой, нагретый до 800 °C, подается шлам. Дымовые газы, имеющие температуру 900 °C, охлаждаются в воздухоподогревателе воздухом, идущим на горение, и с температурой 500 °C поступают в циклон [4]. Главным лимитирующим фактором на отечественных установках оказался кипящий слой, в который подавалось большое количество холодного воздуха. Слой песка быстро остывал, и процесс горения прекращался, шли реакции крекинга и коксования [5]. Для исключения засорения процесс начали осуществлять в печах, оборудованных ротационными форсунками [9].

Установки с псевдоожженным слоем требуют в 2–3 раза более высоких капитальных вложений, чем вращающиеся печи. Поэтому в Европе они постепенно вытесняются газификационными печами.

Было также обнаружено, что пульсирующее горение в печах резко активизирует окислительные процессы и обеспечивает значительно более высокую полноту сгорания по сравнению с обычным режимом горения [60].

Для более полного сжигания нефтешламов известны конструкции циклонных печей с тангенциальным вводом сырья [4]. Продукты сгорания втягиваются в центр вихря при такой высокой температуре, что все органические компоненты полностью сгорают прежде, чем покидают камеру.

Однако основным технологическим оборудованием для сжигания нефтесодержащих осадков из очистных сооружений являются барабанные печи [5]. На заводах «Форд-Верке» барабанные печи оборудованы камерами дожигания, испарителями, электрофильтром [4]. При наличии дополнительных устройств обезвоживания (гид-

роциклоны, центрифуги) наблюдается 9-кратное увеличение производительности установок [61].

Во вращающихся печах могут поддерживаться как аэробные, так и анаэробные условия. Например, в изобретении [62] шлам после предварительного обезвоживания подают в печь и прогревают до температуры на выходе печи 380–400 °C. Выделяющиеся из шлама в результате анаэробной термической десорбции органические продукты разделяют на дисперсную фазу кека и парогазовую смесь.

В работе [63] предложено пропускать горячие газы горелки через нефтешлам во вращающемся барабане для выпаривания нефтепродуктов. Пары последних горят, поднимая температуру в барабане, а негорючие минеральные компоненты высыпаются через узел загрузки.

Стоимость установки Фактор-2М производительностью 200 кг/ч по сырью, предназначенному для сжигания различных отходов производства (отработанные фильтры; промасленная ветошь и опилки; загрязненная нефтью трава; древесина подходящих размеров; отработанные сорбенты; бумажные изделия; нефтесодержащие отходы; другие горючие материалы), составляет 826 000 руб.

К недостаткам процесса сжигания относятся потеря углеводородов нефти, содержащихся в шламе, загрязнение воздушного бассейна, высокие энергетические затраты.

2.5.2 Пиролиз. Крекинг. Коксование

Отличительной особенностью процессов термического крекинга является получение из сырья газообразной, жидкой (смолы) и твердой фазы (кокс), в отличие от процессов сжигания, в которых ценные углеводородные компоненты сырья безвозвратно теряются. Процессы данной группы также отличаются аппаратурным оформлением, режимом и характером применяемого сырья.

Опубликован ряд работ, посвященных переработке твердых и полужидких отходов методом пиролиза с получением топливного газа низкой калорийности и смол [9]. Процесс низкотемпературного пиролиза обычно проводят при температуре 500–550 °C с получением горючих газов и твердого остатка. Пиролиз целесообразно использовать при утилизации твердых нефтяных шламов с малым содержанием воды (менее 3%) [32].

Существует установка пиролиза [64], состоящая из вращающейся цилиндрической полости и камеры сгорания, расположенной вокруг этой полости. Особенностью является тангенциальный ввод топлива и окисляющего агента в камеру сгорания, что приводит к образованию вихрей пламени.

Также предлагается проводить совместный крекинг нефтешламов с автошинами [65],

коксование смесей жидких и твердых продуктов органического происхождения в различных соотношениях [66], что в конечном итоге обеспечит дополнительные источники нефтепродуктов. Для переработки кислых гудронов запатентована технология тонкопленочного крекинга с одновременным получением жидкого нефтяного топлива и кокса из органических компонентов [67].

В изобретении [68] на предварительно нагретый и равномерно распределенный по объему печи твердый материал (пек) разбрызгивают жидкие отходы. Последние при постоянном вращении барабана покрывают тонким слоем частицы твердого вещества. Согласно изобретению [69], в реакторе происходит испарение углеводородов и их пиролиз без доступа воздуха, а твердые частицы служат для измельчения образующегося кокса, в котором концентрируются загрязняющие вещества.

Для переработки тяжелых нефтей и нефтяных шламов запатентована технология совместной переработки сырья с хорошо измельченным углеродистым материалом в барабанной печи при температуре 850–1000 °F в течение 30 мин с дальнейшим получением газообразных продуктов и агломератов, содержащих нефтяные остатки и первоначальный углеродистый материал [70].

С целью предотвращения коксообразования на стенах печи предлагают закреплять на внутренней поверхности барабана средства, обеспечивающие интенсивное встраивание, например, имеющие форму цепи [71].

В установках с вращающимся барабаном также отличается способ подвода тепла: сырье подогревается либо с помощью инфракрасного радиатора, установленного внутри печи [72], либо внутренняя поверхность оснащается многочисленными нагревательными трубками [73], которые могут быть установлены различным образом [74].

Мини-завод Шаха «Потрам-Нефтешламы-Легкая нефть» предназначен для переработки 50–100 т/сут тяжелых нефтешламов и природных битумных месторождений в легкую нефть. Он состоит из следующих блоков: дизель-генератор, установка низкотемпературного пиролиза, сепараторы ПЕГАС. Ориентировочная себестоимость мини-завода «Потрам-Нефтешламы-Легкая нефть» со всей разрешительной документацией на эксплуатацию на сегодняшний день составляет 10 500 000 руб. [75].

2.5.3 Сушки

К термическим методам также относится сушка твердых и пастообразных нефтяных отходов. Бесспорным преимуществом сушки является сохранение ценных органических компонентов

сырья, сопровождающееся уменьшением объема готовых продуктов в 2-3 раза, экологичность процесса. Однако процесс также характеризуется высоким потреблением топлива [76].

Наиболее типичная схема сушки нефтяных отходов состоит из следующих стадий: перемешивание отходов, выпаривание воды и легких фракций углеводородов; смешение нефтешламов с шихтой; приготовление шликера, прессование шихты; сушка брикетов; обжиг изделий [77]. Например, способ обработки нефтешламов [78] заключается в том, что отходы бурения смешиваются с нефтешламом, смесь гранулируется прессом, и гранулы обжигаются во вращающейся печи при температуре 1150 °С с получением строительных керамических гранул.

2.5.4 Обезвоживание

Обезвоживание нефтешламов заключается в выделении воды из жидких нефтяных отходов, представляющих собой водонефтяную эмульсию. Процесс может протекать как с фазовыми переходами (испарение), так и при отсутствии последних.

1) Нагрев без фазовых переходов.

Метод разделения нефтешлама основан на том, что при увеличении температуры возрастает разница плотностей фаз, что в конечном итоге приводит к осаждению капель воды на поверхности нагрева. Способ можно реализовать:

а) в теплообменниках, печах или в других нагревательных аппаратах.

Технология сепарации нефтешламов, предложенная фирмой «R&B Industrial Supply Company» (США) заключается в коалесценции частиц эмульгированной нефти и воды при контакте с жаровыми трубами. [9]. Однако данный метод характеризуется низкой степенью обезвоживания по отношению к высокоустойчивым эмульсиям с близкими значениями плотностей фаз.

б) сочетание нагрева и применения дезмульгатора (термохимическое обезвоживание).

Основные этапы и направления применения химических реагентов были проанализированы в работе [79]. Однако термомеханический метод не применим для любых водонефтяных эмульсий, поскольку его эффективность резко снижается при использовании высоковязкого сырья, характеризующегося большим количеством стабилизаторов (эмульгаторов) и близкими значениями плотностей водной и углеводородной фаз.

в) термохимическое обезвоживание с применением интенсифицирующих устройств.

Общеизвестно, что процессы коалесценции капель воды эффективнее протекают на поверхности контактного устройства, чем в объеме эмульсии. В работе [80] было изучено влияние

характера интенсифицирующего устройства на степень обезвоживания водонефтяной эмульсии и были определены оптимальные режимы работы. Недостатком предложенного решения является необходимость подбора индивидуального режима работы (время отстаивания, скорость истечения жидкости через интенсифицирующие устройства, расход дезмульгатора, температура процесса) для каждого вида сырья. Установка некорректного режима может привести к обратному явлению, т.е. образованию стойкой эмульсии. Среднегодовой экономический эффект от оснащения одного отстойника объемом 100 м³ интенсифицирующими устройствами составляет 873,6 тыс. руб.

Однако сфера применения данных методов жестко ограничена характером сырья, поскольку в случае переработки водонефтяных эмульсий с близкими значениями плотностей фаз, разделения и отстаивания не наблюдается.

2) Нагрев с фазовыми переходами.

Процесс испарения можно осуществить:

а) в тонкой пленке;

б) путем распыла сырья на поверхность разогретой жидкости;

в) в условиях вакуума;

г) при пропускании инертных или дымовых газов;

д) при наложении вибрации;

е) путем азеотропной ректификации;

ж) при ламинарном истечении из емкости в емкость;

з) выпариванием в присутствии ПАВ и подготовленной нефти и т.п.

и) при наложении механического воздействия.

Испарение в тонкой пленке реализовано в следующих изобретениях. Известны способ и устройство для выделения из нефти воды и примесей, где обезвоживание водо-углеводородных эмульсий происходит за счет испарения, осуществляющегося посредством распыления разогретой жидкости либо в виде мелких капель, либо тонким слоем над поверхностью [81, 82]. Сухую (перегретую) жидкость используют как поверхность испарения и теплоноситель, а также поддерживается однородная температура поверхности испарения, а не объема.

Для снижения вязкости сырья в исходную водонефтяную эмульсию добавляют растворитель. Затем осуществляют распыл сырья через форсунку над разогретой поверхностью, и происходит испарение водной фазы и легких углеводородов [83].

Недостатками этого решения являются необходимость применения специализированного

оборудования и растворителя, что приводит к повышению эксплуатационных затрат; отсутствие механического воздействия и турбулизации объема кипящей жидкости, которые позволяют стабилизировать процесс кипения в объеме и исключают возможность вскипания и переброса жидкости. Также применение распыла и форсунок не позволяет обезвоживать эмульсии с повышенным содержанием механических примесей.

Для решения проблемы турбулизации пленки прибегают к использованию вакуума. Известен способ обезвоживания мазута [84], где испарение воды происходит в вакууме, который делает возможным процесс обезвоживания эмульсий при испарении.

Рассмотрен способ очистки отработанных масел от воды и низкокипящих фракций и устройство для его осуществления [85, 86] путем их испарения из подогреваемой тонкой пленки водомасляной эмульсии, пленку турбулизируют на поверхности нагрева в вакууме.

Средняя себестоимость осушки в вакууме на установке БРНШ (блок разделения нефтешламов) 1 т мазута типа М-100 с влажности 20% до 1% составляет около 550 руб. Осушка смазочно-охлаждающих жидкостей обходится примерно в 2 раза дороже. Длительность такого процесса – в среднем 1 сут. Стоимость такого блока составляет 2 500 000 руб. [87].

Однако для реализации подобной технологии необходимо применение дополнительного оборудования (вакуумного насоса), что сопровождается дополнительными эксплуатационными затратами.

В основе технологии фирмы «DORINER» лежит процесс термической обработки шлама на ленточном фильтре. Испарившиеся вода и углеводороды конденсируются и удаляются, а осущеный шлам удаляется с установки [9].

Согласно другому изобретению [88] процесс очистки нефтяного шлама или остатка заключается в нагреве сырья до 360-538 °C в условиях вакуума и барботажа пара или инертного газа с последующей конденсацией летучих продуктов с получением масла или топлива.

Для облегчения испарения воды и углеводородов в нескольких изобретениях предлагается пропускать через сырье дымовые газы.

Запатентована технология утилизации водонефтяных эмульсий [89, 90], согласно которой смолу обрабатывают поверхностно-активным веществом и при температуре 90-150 °C барботируют через нее воздух, азот либо дымовые газы, при этом происходит испарение воды и легких углеводородов с их последующей конденсацией и разделением.

Разработана технология термофизического обезвоживания нефтяного шлама в противоточном тонкопленочном испарителе. Шлам, проходя через межтрубное пространство испарителя снизу вверх, подогревается до температуры 80-100 °C за счет тепла дымовых газов, поступающих с температурой 350-400 °C в трубное пространство. Затем нефтешлам в виде пленки стекает по трубному пространству, где и происходит испарение воды и легких углеводородных фракций при непосредственном контакте с дымовыми газами [91]. Себестоимость подготовки 1 т готовой продукции 1939 руб.

Испарение в тонкой пленке также рассмотрено в работе [92]. Предложенная технология сводится к распылу эмульсионного нефтешлама в поток горячих дымовых газов, что и приводит к выпариванию водной фазы.

Контактирование сырья с дымовыми газами можно реализовать в барабанных печах. Процесс ведут при температуре 300-400 °C во вращающемся трубчатом смесителе путем смешения частично обезвоженного "холодного" нефтешлама с щебнем (гравием), предварительно нагретым во вращающейся барабанной печи, в массовом соотношении 1:2 или 1:3, а для поддержания температуры термообработки во вращающемся смесителе в заданных пределах в него на вход подают дымовые газы с печей нагрева щебня [93].

Известен способ интенсификации обезвоживания битумных, смоляных и других материалов путем их нагрева [94], где испарение водной фазы происходит при атмосферном давлении. В известном изобретении решается проблема борьбы с пенообразованием кипящей жидкости путем коалесценции пузырьков пара при наложении высокочастотной вибрации.

При разделении устойчивых эмульсий также применяют метод азеотропной ректификации. Известен способ обезвоживания и очистки водных эмульсий нефтепродуктов [95], где обезвоживание эмульсии производится непосредственным испарением водной фазы эмульсий в присутствии инертного газа и азеотропообразующего растворителя.

Проведено моделирование азеотропной ректификации нефтешлама с различным содержанием воды [96]. Разработана комплексная технология переработки, включающая следующие стадии: гомогенизация нефтешлама, разбавление его растворителем, очистка смеси от твердых примесей на центрифуге, обезвоживание нефтешлама отгоном азеотропа «вода-растворитель», разделение растворителя и воды с возвратом растворителя, ректификация или термополиконденсация обезвоженного нефтешлама.

Недостатком таких методов является использование циркулирующего растворителя, что сопровождается дополнительными материальными затратами, а также возможность нестабильного протекания процесса.

В некоторых изобретениях реализуется непосредственное испарение в емкостях или резервуарах. Однако в рамках таких установок есть риск вскипания и переброса эмульсии. Например, существует установка по переработке нефтешлама [97], где обезвоживание нефтешлама производится непосредственным выпариванием воды при ламинарном истечении его из емкости в емкость, расположенные каскадно.

Устройство обезвоживания мазутного шлама состоит из резервуара и холодильника, соединенных между собой трубопроводом, отличается тем, что в придонной части резервуара установлены нагреватели в плоскости, параллельной поверхности заполняющей его жидкости [98].

Для утилизации нефтешламов испарением также используется метод предварительного смешения последних с подготовленной нефтью и дальнейшего выпаривания. Известен способ подготовки нефти к переработке [99], где обезвоживание эмульсии производится непосредственным выпариванием водной фазы эмульсий в присутствии деэмульгатора и частично обезвоженной промысловой нефти.

Основными преимуществами термического способа утилизации жидких и твердых нефтяных отходов являются: сокращение количества нефтяных отходов для захоронения, меньшие объемы золы; экономическая выгода; возможность получения пористого гранулированного материала, который в дальнейшем можно использовать в строительных материалах или дорожном покрытии; высокая эффективность обезвреживания; рекуперация тепла.

Общими и существенными недостатками этих методов являются большое количество вредных выбросов, а также необходимость захоронения образующейся золы, сравнительно высокие энергетические и материальные затраты.

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что использование термических методов для обезвреживания шлама может быть осложнено высокой обводненностью нефтяного шлама; высоким содержанием в шламах механических примесей (до 65%); сложностью извлечения шламов из шламонакопителей и транспортировкой к шламосжигающей установке; сложностью осуществления качественного распыла в топке шламосжигательной установки, обусловленная непостоянством его механико-физико-

химического состава, высокой вязкостью, близкими значениями плотностей фаз [8].

Рассмотренные выше проблемы, возникающие при утилизации жидких нефтешламов, исключаются при наложении механического воздействия на кипящую жидкость [100], что приводит к турбулизации всего объема жидкости и предотвращению вспенивания и переброса эмульсии.

Цикл обезвоживания нефтешлама на данной установке состоял из несколько стадий: 1 – загрузка водонефтяной эмульсии в аппарат с мешалкой; 2 – отпаривание водной и легкой углеводородной фаз в условиях перемешивания; 3 – разделение водного и углеводородного дистиллята; 4 – выгрузка обезвоженного продукта из аппарата. Необходимо отметить, что в представленных образцах нефтяных отходов после проведения обезвоживания термомеханическим методом были обнаружены лишь следовые количества воды.

Достоинства данного процесса: доступность и простота применяемого оборудования, стабильность протекания процесса (без возможных перебросов нефтешлама в процессе кипения жидкости), низкая металлоемкость, компактность оборудования, низкие капитальные и эксплуатационные затраты, организация процесса с различной степенью автоматизации (ручное или автоматическое регулирование), возможность круглогодичной эксплуатации установки, широкий спектр утилизируемого сырья. Себестоимость полученного продукта составляет 1000 руб/т.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электронный ресурс: http://www.mirrco.ru/about/presentations/vebinar_rvs_2014.pdf
2. **Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Вихарева И.Н.** // История науки и техники. 2008. № 9. С.47-53;
Rakhmankulov D.L., Shavshukova S.Yu., Vikhareva I.N. // Istorija nauki i tekhniki. 2008. N 9. P. 47-53 (in Russian).
3. **Магид А.Б., Купцов А.В., Расветалов В.А.** // Мир нефтепродуктов. 2003. № 4. С.24-26;
Magid A.B., Kuptsov A.V., Rasvetalov V.A. // World of oil products. 2003. N 4. P. 47-53.
4. **Немченко А.Г., Гапуткина К.А., Блехер Я.С.** Обезвреживание и переработка нефтяных шламов. М.: ЦНИИ-ТЭнефтехим. 1974. 73 с.;
Nemchenko A.G., Gaputkina K.A., Blekher Ya.S. Neutralization and processing of oil-sludge. M.: TsNIITEneftekhim. 1974. 73 p. (in Russian).
5. **Пальгунов П.П.** Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат. 1990. 352с.;
Palgunov P.P. Utilization of industrial wastes. M.: Stroyizdat. 1990. 352 p. (in Russian).
6. **Журавлев В.М., Чернявская Е.Н., Кулагина Т.А., Клименков С.И., Писарева Е.Н.** Современные возможности обеспечения экологической безопасности при обращении с промышленными отходами. / Тез докл. Междунар. науч.-технич. конгресс «Энергетика в глобальном мире». Красноярск. 2010. С. 279-282;

- Zhuravlev V.M., Chernyavskaya E.N., Kulagina T.A., Klimentov S.I., Pisareva E.N.** Present-day possibilities of securing environmental safety within usage of industrial wastes. / Thesis of papers of International scientific-technical congress "Energy in global world". Krasnoyarsk. 2010. P. 279-282 (in Russian).
7. **Юрченко А.Е.** Вторичные материальные ресурсы нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности (образование и использование). М.: Экономика. 1984. 143 с.;
Yurchenko A.E. Secondary material resources of oil refining and oil chemical industries (formation and application). M.: Ekonomika. 1984. 143 p. (in Russian).
8. **Пеганов В.Н., Курочкин А.К.** Новый подход к изучению состава нефтешламов и разработка технологии их переработки. / Тез. докл. 2 Международного конгресса по управлению отходами ВэйстТэк – 2001. М.: СИБИКО Инт. 2001. С.264-265;
Peganov V.N., Kurochkin A.K. New approach to study of oil-slimes composition and development of utilization technology. / Thesis of papers of 2 International congress on waste management WastTek -2001. M.: SIBIKO Int. 2001. P. 264-265 (in Russian).
9. **Мазлова Е.А., Мещеряков С.В.** Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. М.: Ноосфера. 2001. 56 с.;
Mazlova E.A., Meshcheryakov S.V. Oil-slimes utilization problems and methods of its proessing. M.: Noosfera. 2001. 56 p. (in Russian).
10. **Минигазимов Н.С., Расветалов В.А., Зайнуллин Х.Н.** Утилизация и обезвреживание нефтесодержащих отходов. Уфа: Экология. 1999. 299 с.;
Minnigazimov N.S., Rasvetalov V.A., Zaiynullin Kh.N. Utilization and neutralization of oil-containing slimes. Ufa: Ekologiya. 1990. 299 p. (in Russian).
11. Электронный ресурс: <http://www.himi.oglib.ru/bgl/819.html>
12. **Красногорская Н.Н., Магид А.Б., Трифонова Н.А.** // Нефтегазовое дело. 2004. Т. 2. С. 217-222;
Krasnogorskaya N.N., Magid A.B., Trifonova N.A. // Neftyanoe delo. 2004. V. 2. P. 217-222 (in Russian).
13. **Фердман В.М.** Комплексная технология утилизации промысловых нефтешламов. Автореф. дис. ... к.т.н. Уфа: Уфимск. гос. нефтяной техн. ун-т. 2002. 24 с.;
Ferdman V.M. Complex utilization technology of oil-field sludges. Extended abstract of candidate dissertation for technical sciences. Ufa. USOTU. 2002. 24 p. (in Russian).
14. **Хасанов И.Ю.** Патент РФ № 2296608. 2007;
Khasanov I.Yu. RF Patent N 2296608. 2007 (in Russian).
15. **Некрасов-Зотов С.Н.** Патент РФ № 2354680. 2007;
Nekrasov-Zotov S.N. RF Patent N 2354680. 2007 (in Russian).
16. Электронный ресурс: <http://www.avantage.energoportal.ru/gds-5-gravitacionno-dinamicheskij-separator-gds-5-517044.html>
17. Электронный ресурс: <http://rostender.info/region/primorskiy-krai/ussurijsk/12595684>
18. Электронный ресурс: http://downloads.german-pavilion.com/downloads/pdf/exhibitor_20241.pdf
19. **Губайдуллин Ф.Р.** Патент РФ № 221747. 2003;
Gubaidullin F.R. RF Patent N 221747. 2003 (in Russian).
20. Электронный ресурс: <http://ingecros.ru/images/stories/pdf/prezentaciia-nefteshlamy.pdf>
21. Электронный ресурс: <http://www.pererabotka-nefteshlamov.ru/wp-content/uploads/2014/09/TEHO-pererabotka-nefteshlamov.pdf>
22. **Bielfeldt Friedrich B.** Application for an invention DE N 19710711. 1998.
23. **Абросимов А.А.** Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия. 2002. 608 с.;
Abrosimova A.A. Ecology of refining of hydrocarbon systems. M.: Khimiya. 2002. 608 p. (in Russian).
24. CHMIEL HORST DE Patent N 10022104. 2000.
25. **Masaaki S.** JP Patent N 2011084676. 2011.
26. Электронный ресурс: http://www.ecoindustry.ru/i/ent/639/presentation_14265172968064.pdf
27. **Десяткин А.А., Бикчентаева А.Г., Ахметов А.Ф.** // Миров. сооб-во: пробл. и пути решения. 2003. № 14. С. 151-154;
Desyatkin A.A., Bikchentaeva A.G., Akhmetov A.F. // Mirov. soob-vo: probl. i puti resheniya. 2003. N 14. P. 151-154 (in Russian).
28. Электронный ресурс: http://www.t-park.ru/katalog/arh/2008/info/project_details.asp?type_offer=ПРОЕКТ&offer_id=397.htm
29. **Хуснутдинов И.Ш., Заббаров Р.Р., Копылов А.Ю., Гаврилов В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 69-73;
Khusnutdinov I.Sh., Zabbarov R.R., Kopylov A.Yu., Gavrilov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 69-73 (in Russian).
30. Электронный ресурс: <http://www.nge.ru/articles/st40.htm>
31. **Хуснутдинов И.Ш., Козин В.Г., Копылов А.Ю.** Патент РФ № 2163622. 2001;
Khusnutdinov I.Sh., Kozin V.G., Kopylov A.Yu. RF Patent N 2163622. 2001 (in Russian).
32. **Хайдаров Ф.Р., Хисаев Р.Н., Шайдаев В.В., Каштанова Л.Е.** Нефтешламы. Методы переработки и утилизации. Уфа: Монография. 2003. 74 с.;
Khaiydarov F.R., Khisaev R.N., Shaiydaev V.V., Kashtanova L.E. Oil-slimes. Refining and utilizarion methods. Ufa: Monograph. 2003. 74 p. (in Russian).
33. **Воробьев Н.Г., Аюпов Т.А., Даутов О.Ш., Петров А.В.** Патент РФ № 2333418. 2007;
Vorobev N.G., Ayupov T.A., Dautov O.Sh., Petrov A.V. RF Patent N 2333418. 2007 (in Russian).
34. **Морозов Г.А., Анфиногентов В.И., Морозов О.Г., Румянцев Д.С.** // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2007. Т. 10. № 3. С.125-129;
Morozov G.A., Anfinogentov V.I., Morozov O.G., Rumyantsev D.S. // Fizika volnovykh protsesov i radiotekhnicheskie sistemy. 2007. V. 10. N 3. P. 125-129 (in Russian).
35. **Маслов В.В.** Заявка на изобретение РФ № 93051861. 1993;
Maslov V.V. Application for an invention RF N 93051861. 1993 (in Russian).
36. **Сазонов А.А.** Патент РФ № 2276658. 2004;
Sazonov A.A. RF Patent N 2276658. 2004 (in Russian).
37. Электронный ресурс: http://rpn.gov.ru/sites/.../agt_ecology_presentation_for_scientific_council.ppt
38. **Смолянов В.М.** // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2002. № 8. С.29-32;
Smolyanov V.M. // Neftepererab. i neftekhimiya. 2002. N 8. P. 29-32 (in Russian).
39. **Журавлев А.П.** // Хим. техн. 2005. № 11. С. 24-25;
Juravlev A.P. // Khim.tehn. 2005. N 11. P. 24-25 (in Russian).
40. Электронный ресурс: <http://www.nefteshlamy.ru/stat.php?id=42>
41. **Халилов В. Ш.** Патент РФ № 2274502. 2006;
Khalilov V.Sh. RF Patent N 2274502. 2006 (in Russian).
42. **Ягафарова Г.Г.** Экологическая биотехнология в нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Уфа: Изд-во УГНТУ. 2001. 214 с.;

- Yagafarova G.G.** Ecological biotechnology in gas and oil producing and oil-refining industries. Ufa: Izd-vo UGNTU. 2001. 214 p. (in Russian).
43. **Бурлака В.А.** Патент РФ № 237608. 2008; Burlaka V.A. RF Patent N 237608. 2008 (in Russian).
 44. **Бережной С.Б., Барко В.И.** // Безопасность жизнедеятельности. 2003. № 9. С. 48-50; Berezhnoy S.B., Barko V.I. // Bezopasnost zhiznedeyatelnosti. 2003. N 9. P. 48-50 (in Russian).
 45. **Милькина Р.И.** Патент РФ № 2300430. 2007; Milkina R.I. RF Patent N 2300430. 2007 (in Russian).
 46. **Ярцев С.В.** Патент РФ № 2367530. 2009; Yartsev S.V. RF Patent N 2367530. 2009 (in Russian).
 47. **Ягафарова Г.Г.** Патент РФ № 2351410. 2009; Yagafarova G.G. RF Patent N 2351410. 2009 (in Russian).
 48. **Габбасова И.М.** Патент РФ № 2198747. 2003; Gabbasova I.M. RF Patent N 2198747. 2003 (in Russian).
 49. Электронный ресурс: http://neft-gaz-novacii.ru/NGN_10_Mhitarov.pdf
 50. Электронный ресурс: <http://www.scriru.com/7/19/93869698817.php>
 51. **Сахабутдинов Р.З., Хамидуллин Р.Ф.** Формирование и разрушение устойчивых водо-нефтяных эмульсий в промежуточных слоях. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2009. 60 с.; Sakhabutdinov R.Z., Khamidullin R.F. Formation and breaking of stable water-oil emulsions of middle layers. Kazan: Izd-vo Kaza.gos.technol.un-ta. 2009. 60 p. (in Russian).
 52. **Тронов В.П.** Обезвоживание и обессоливание нефти. М.: Недра. 1974. 251 с.; Tronov V.P. Dehydration and desalination of oil. M.: Nedra. 1974. 251 p. (in Russian).
 53. Электронный ресурс: <http://professional.ru/Sooobschestva/neftetrejdery/pererabotka-kislyh-gudronov-i-nefte-shlama-v/>
 54. **Ягафарова Г.Г., Барахнина В.Б.** // Нефтегазовое дело. 2006. № 6. С. 1-17; Yagafarova G.G., Barakhnina V.B. // Neftegazovoe delo. 2006. N 6. P.1-17 (in Russian).
 55. Электронный ресурс: http://www.tatoilgas.ru/index.php?page=content&DocID=145&_CM3_CM3=rkj5hb23i14jlgh8thv1qfq9a4
 56. Электронный ресурс: <http://finres.ru/Schlamopererabotka.pdf>
 57. Электронный ресурс: <http://dv.sartpp.ru/news.php?ID=284>
 58. Электронный ресурс: <http://turmalin.ru/pdf/folders/nefte-shlami.pdf>
 59. Электронный ресурс: <http://dv.sartpp.ru/news.php?ID=284>
 60. **Сафонова М.С.** Сравнительный анализ методов переработки и утилизации нефешламов нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий. / Матер. докл. 2 Молодеж. Междунар. науч. конф. «Тинчуринские чтения». Т. 2. Казань: КГЭУ. 2007. С. 82; Safronova M.S. Comparative analysis of utilization and processing methods of oil-slimes of oil-producing and oil-refining industries. / Thesis of papers of II Youth international scientific conference "Tinchurinskies chteniya". V. 2. Kazan: KGEU. 2007. P. 82 (in Russian).
 61. **Нагорнов С.А., Романцова С.В., Остриков В.В.** // Хим. и нефтегаз. машиностроение. 2002. № 1. С. 31-32; Nagornov S.A., Romantsova S.V., Ostrikov V.V. // Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie. 2002. N 1. P. 31-32 (in Russian).
 62. **Аверьянов В.Ю.** Патент РФ № 2348472. 2009; Averyanov V.Yu. RF Patent N 2348472. 2009 (in Russian).
 63. **Андреев А.А.** Патент РФ № 2341547. 2008; Andreev A.A. RF Patent N 2341547. 2008 (in Russian).
 64. **Martin G.** US Patent N 5657705. 1995.
 65. **Пальгунов Е.К., Шапкин Н.П.** // Хим. технол. 2009. № 1. С. 48-52; Palgunov E.K., Shapkin N.P. // Khim.tehnol. 2009. N 1. P. 48-52 (in Russian).
 66. **Пауков А.Н.** Разработка технологии переработки нефешламов, промышленных и бытовых отходов в нефтепродукты. Автореф. дис. ... к.т.н. Тюмень: Тюм. гос. нефтегаз. ун-т. 2003. 20 с.; Paukov A.N. Development of technology of oil-slimes processing, industrial and household wastes to oil products. Extended abstract of candidate dissertation for technical sciences. Tyumen: Tyum.gos.neftegaz.un-t. 2003. 20 p. (in Russian).
 67. **Дворянинов Н.А., Зурин А.Д., Карапаев Е.Н., Занозина В.Ф.** // Рециклиング отходов. 2007. № 4. С. 12-15; Dvoryaninov N.A., Zurin A.D., Karataev E.N., Zanozina V.F. // Retsikling otkhodov. 2007. N 4. P. 12-15 (in Russian).
 68. Pittsburgh Coal Carbonization. Patent GB № 634150. 1945.
 69. **Taciuk W.** US Patent N 6203765. 1997.
 70. **Lyndon D. Boyer.** US Patent N 4473464. 1980.
 71. **Noriyuki Yamazaki.** Application for an invention US N 2007/0131150. 2007.
 72. **Danieli Corus.** EP Patent N 2110631A1. 2008.
 73. **May K.** US Patent N 5746590. 1996.
 74. **May K.** US Patent N 5688117. 1996.
 75. Электронный ресурс: <http://www.potram.ru/index.php?page=45>
 76. **Касаткин А.Г.** Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: ООО ИД «Альянс». 2008. 753 с.; Kasatkin A.G. Main processes and equipment of chemical technology. M.: OOO ID "Alyans". 2008. 753 p. (in Russian).
 77. **Владимиров В.С., Корсун Д.С., Карпухин И.А., Мойзис С.Е.** // Эколог. пр-ва. 2007. № 2. С. 1-2; Vladimirov V.S., Korsun D.S., Karpukhin I.A., Moizis S.E. // Ecologiya proizvodstva. 2007. N 2. P. 1-2 (in Russian).
 78. **Медведев В.Н.** Патент РФ № 2405752. 2010; Medvedev V.N. RF Patent N 2405752. 2010 (in Russian).
 79. **Ситдикова С.Р.** Применение химических реагентов для совершенствования процессов подготовки нефти. Автореф. дис. ... к.т.н. Уфа: УГНИТУ. 2003. 23 с.; Situdikova S.R. Use of chemical reagents for improvement of oil treating processes. Extended abstract of candidate dissertation for technical sciences. Ufa. UGNITU. 2003. 23 p. (in Russian).
 80. **Судыкин С.В.** Совершенствование технологий обезвоживания тяжелых нефтей пермской системы Республики Татарстан. Автореф. дис. ... к.т.н. Бугульма: Татарск. науч.-иссл. и проектн. ин-т нефти. 2011. 24 с.; Sudykin S.V. Improvement of dehydration technologies of heavy crude of Permian system of Tatarstan Republic. Extended abstract of candidate dissertation for technical sciences. Bugulma. TSIIO 2011. 24 p. (in Russian).
 81. **Ronald T. Clare, Wayne J. N.** US Patent N 4789461. 1988.
 82. **Shaw F., Kresnyak S.** CA Patent N 2313492. 2000.
 83. **Ronald T. Clare, Wayne J. N.** CA Patent N 1257215. 1989.
 84. **Назарьян Г.Н., Новакхатский И.А., Рабинович А.Б.** А.С. СССР 114495. 1958; Nazaryan G.N., Novakhatskiy I.A., Rabinovich A.B. Certificate of authorship of USSR 114495. 1958 (in Russian).
 85. **Plevnik Janez.** DE Patent N 3935260. 1991.
 86. **Knott H., Wetzel S.** DE Patent N 3432210. 1985.
 87. Электронный ресурс: http://nefteshlamy.ru/category_detail.php?id=84
 88. **Santos Benjamin.** US Patent N 5922189. 1999.
 89. **Шарифуллин В.Н.** Патент РФ № 2196800. 2003; Sharifullin V.N. RF Patent N 2196800. 2003 (in Russian).

90. Krupp AG Huettenwerke. GB Patent N1447656. 1973.
91. Кунцев К.А. Технология переработки эмульсионного нефтешлама. Автореф. дис. ... к.т.н. Уфа. 2003. 24 с.; **Kutsuev K.A.** Utilization technology of emulsive sludge. Dissertation abstract for candidate degree on tech.. sciences. Ufa. 2003. 24 p. (in Russian).
92. US Patent N 1406667. 1972.
93. Позднышев Г. Н. Патент РФ № 2156750. 2000; Pozdnyshhev G.N. RF Patent N 2156750. 2000 (in Russian).
94. Портнягин В.Д., Денисов В.Н., Прохоров А.Н., Курденков В.Ф. А.с. СССР 153991. 1963; Portnyagin V.D., Denisov V.N., Prokhorov A.N., Kurdenkov V.F. Certificate of authorship of USSR. 153991. 1963 (in Russian).
95. Ахмеров И.З., Хайбуллин А.А., Гимаев Р.Н. А.с. СССР 566867. 1977; Akhmerov I.Z., Khaiybullin A.A., Gimaev R.N. Certificate of authorship of USSR. 566867. 1977 (in Russian).
96. Хайрутдинов И.Р., Сажина Т.И., Мустафина С.А., Биктимирова Т.Г., Гильманова Р.С. К вопросу глубокой переработки нефтяных шламов. / Сб. науч. тр. Ин-т
пробл. нефтехимперераб. АН Респ. Башкортостан (РБ). 2001. №3. С.81; **Khaiyrutdinov I.R., Sazhina T.I., Mustafina S.A., Biktimirova T.G., Gilmanova R.S.** The problem of advanced processing of oil slimes. / Collection of papers. In-t probl. neftekhimpererab. AN Rep. Bashkortostan (RB). 2001. N 3. P. 81 (in Russian).
97. Быстрых Д.А., Каменских М.А., Быстрых А.Б., Васильев Е.Н. Патент РФ № 37713. 2004; Bystrykh D.A., Kamenskikh M.A., Bystrykh A.B., Vasilev E.N. RF Patent N 37713. 2004 (in Russian).
98. Кузьминов В.М. Патент РФ № 2122564. 1998; Kuzminov V.M. RF Patent N 2122564. 1998 (in Russian).
99. Гиниятуллин И. И., Калинина Н. А., Покатилов Н.И. А.с. СССР 1817782. 1993; **Giniyatullin I.I., Kalinina N.A., Pokatilov N.I.** Certificate of authorship of USSR 1817782. 1993 (in Russian).
100. Хуснутдинов И.Ш., Заббаров Р.Р., Копылов А.Ю., Ханова А.Г. Патент РФ № 2417245. 2011; **Khusnutdinov I.Sh., Zabbarov R.R., Kopylov A.Yu., Khanova A.G.** RF Patent N 2417245. 2011 (in Russian).

УДК 547.661.729

В.В. Чапуркин*, В.П. Медведев*, С.В. Чапуркин**

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПЕРВИЧНЫХ ПЕРОКСИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РЕАКЦИИ
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

(*Волгоградский государственный технический университет,

**ООО «Зиракс-Нефтесервис»)

e-mail:Chapurkin@vstu.ru

При взаимодействии алифатических, циклических и ароматических фторсодержащих карбонильных соединений с пероксидом водорода образуются 1-гидрокси-1-гидропероксиды, углеводородные аналоги которых, в основном, неустойчивы. Обсуждается возможность их выделения и дальнейшие превращения.

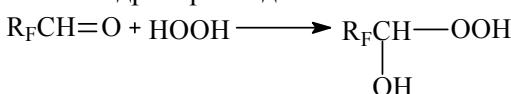
Ключевые слова: пероксид водорода, фторсодержащие карбонильные соединения, гидрокси-гидропероксид, трифторметил, пентафторменил

Химия органических пероксидов развивается в течение более 100 лет. На протяжении этого периода времени кетоны и альдегиды стали ключевыми реагентами в синтезе пероксидов благодаря доступности и мягкости протекания реакции между углеродным атомом карбонильной группы и высоконуклеофильным атомом кислорода гидропероксидной группы [1]. Несмотря на столь длительную историю органических пероксидов до настоящего времени не решена проблема селективного синтеза ряда пероксидных структур, оказались неустойчивыми промежуточные пероксидные продукты, содержащие OH- и OOON-группы у одного углеродного атома [2].

Начиная с 1990-х годов наиболее интенсивное развитие химии органических пероксидов получило направление, связанное с их биологической активностью, в частности, по отношению к возбудителям малярии и гельминтозов [3], *Baillus anhtrocis* (возбудителя сибирской язвы) [4]. В то же время необходимо отметить, что основным и наиболее важным применением органических пероксидов является применение их в качестве инициаторов радикальных реакций для сшивки фторкаучуков, непредельных мономеров и т.д. [5, 6].

Целью данной работы является использование атомов фтора и фторалкильных заместителей в реакциях карбонильных соединений с пероксидом водорода для получения первичных пероксидных структур, углеводородные аналоги которых, как правило, неустойчивы. Так, например, низкая устойчивость нефтормированных алкильных 1-гидрокси-1-гидропероксидов препятствует их выделению в индивидуальном состоянии [7], тогда как взаимодействие алифатических перфтор-

гидроперфторалльдегидов с пероксидом водорода позволило нам получить с хорошим выходом и в индивидуальном состоянии соответствующие 1-гидрокси-1-гидропероксиды.



I а-г

II а-г

 $\text{R}_F = \text{CF}_3(\text{CF}_2)_3$ (а), $\text{H}(\text{CF}_2)_4$ (б), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5$ (в), $\text{H}(\text{CF}_2)_6$ (г)

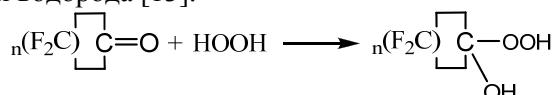
Синтезированные 1-гидрокси-1-гидропероксиды представляют собой белые кристаллические вещества, легко растворимые в ацетоне, эфире, этилацетате, не растворимые в углеводородах.

В работах [8-9] показано получение 1-гидрокси-1-гидропероксидов на основе симметричных перфторированных кетонов.



Однако при 25 °C в течение 60 ч 1-гидрокси-1-гидропероксиды симметричных перфторированных кетонов полностью распадаются с образованием соответствующих гидропероксидов [10, 11].

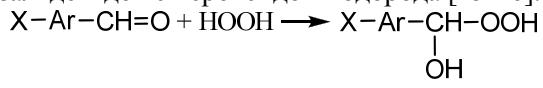
Первоначальным продуктом присоединения пероксида водорода к циклическим кетонам предполагают неустойчивый 1-гидрокси-1-гидропероксид, который получить в индивидуальном состоянии не удалось [12], однако нами было показано, что получить 1-гидрокси-1-гидропероксиды на основе циклических кетонов возможно по реакции перфторциклических кетонов с пероксидом водорода [13].



III а, б n = 4(а), 5(б)

Полученные 1-гидрокси-1-гидроперокси-перфторциклоалканы могут храниться в течение длительного времени при 0-5 °C без разложения.

Длительное время считалось, что невозможно получить первичные продукты присоединения пероксида водорода к ароматическим альдегидам [14], но нами была найдена возможность получения фторзамещенных гидроксигидропероксифенилметанов взаимодействием фторзамещенных бензальдегидов с пероксидом водорода [15-16].



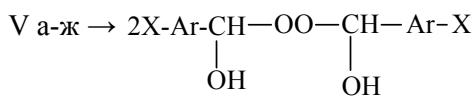
IV а-ж

V а-ж

$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4$, $X = \text{H}$ (а), 3- F (б), 4- F (в), 2- CF_3 (г),
3- CF_3 (д), 4- CF_3 (е), $\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_4$, $X = \text{F}$ (ж)

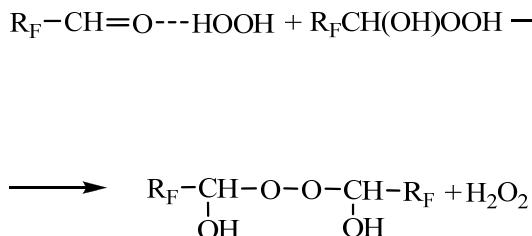
Неожиданным оказалось то, что для данной реакции нельзя использовать обычно рекомендуемый диэтиловый эфир [19]. Для выделения гидроксигидропероксифенилметанов потребовалось применение неполярного растворителя. Фторзамещенные гидроксигидропероксифенилметаны легко растворимы во многих полярных растворителях: диэтиловом эфире, ацетоне, диоксане, ацетонитриле, тетрагидрофуране, однако, в воде они в течение суток превращаются в 1,1'-дигидроксипероксиды [15, 16].

Наиболее устойчивыми из фторзамещенных гидроксигидропероксифенилметанов оказались трифторметилзамещенные [17, 18], синтез которых можно проводить и при температуре выше 0 °C, тогда как для других пероксидов с повышением температуры наблюдается превращение гидроксигидропероксидов в 1,1'-дигидроксипероксиды.



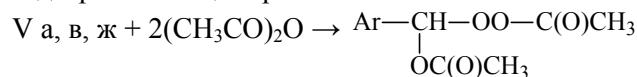
VI а-в, ж

Наибольшее влияние на устойчивость ароматических гидроксигидропероксифенилметанов оказывает наличие трифторметильной группы в *o*-положении, что позволяет проводить реакцию



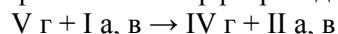
при комнатной температуре и при этом не наблюдается образование 1,1'-дигидроксипероксидов.

Гидроксильная и гидропероксидная группы в гидроксигидропероксифенилметанах легко подвергаются ацилированию.

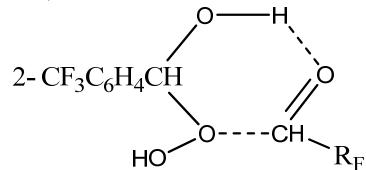


VII а, в, ж

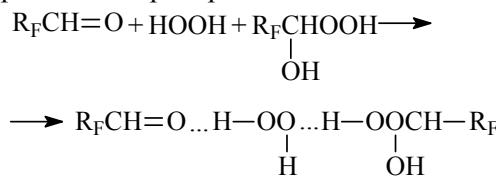
Неожиданным оказался путь протекания реакции гидроксигидропероксифенилметана, содержащего трифторметильную группу в 2-положении, с алифатическим перфторальдегидом [20].



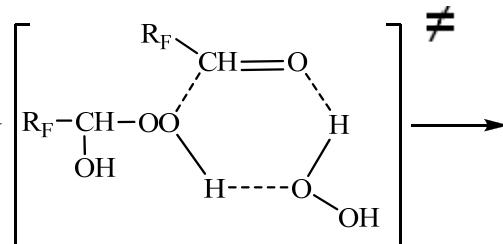
Более электрофильная молекула перфторалкильальдегида отрывает пероксидную группу от ароматического гидроксигидропероксида, при этом реакция, вероятно, идет через образование переходного циклического состояния



Присоединению к фторзамещенным алифатическим и ароматическим 1-гидрокси-1-гидропероксидам второй молекулы карбонильного соединения благоприятствует избыток пероксида водорода, а не карбонильного соединения, как считалось ранее [7, 12]. В простейшем случае, это объясняется ассоциативным взаимодействием карбонильного соединения с пероксидом водорода и 1-гидрокси-1-гидропероксида.



В представленном ассоциате возрастают электрофильные свойства карбонильной группы, что способствует нуклеофильной атаке, протекающей через стадию шестичленного активированного комплекса:



Представленная схема позволяет объяснить причину более быстрого протекания первой стадии реакции перфторальдегидов с избытком пероксида водорода (образование 1-гидрокси-1-гидропероксида) и длительности второй стадии этой реакции (превращение 1-гидрокси-1-гидропероксида в 1,1'-дигидроксипероксид). Введение электроноакцепторных атомов фтора и фторалкильных групп понижает электронную плотность на атоме кислорода гидропероксидной группы и затрудняет образование активированного шестичленного переходного состояния. Так, введение трифторметильной группы в ароматическое ядро приводит к тому, что 1,1'-дигидроксипероксиды не образуются в условиях, характерных для других замещенных бензальдегидов [21].

На основании вышеприведенных данных можно сделать следующие выводы. По реакции поли- и перфторированных карбонильных соединений с пероксидом водорода получены первичные продукты присоединения – гидроксигидропероксиды, углеводородные аналоги которых, как правило, неустойчивы и в индивидуальном состоянии не выделены.

Введение электроноакцепторных атомов фтора и фторалкильных групп активирует карбонильную группу в реакции с пероксидом водорода и способствует образованию гидроксигидропероксида, но при этом затрудняет присоединение второй молекулы карбонильного соединения для превращения в 1,1'-дигидроксипероксид. Синтезу последних благоприятствует избыток пероксида водорода и проведение реакции в полярных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Specord IR-75 в тонкой пленке для чистых маслообразных веществ, в вазелиновом масле – для кристаллических, спектры ЯМР ^1H – на спектрометрах Varian Mercury-300 BB (300,73 МГц) и Bruker DRX-500 (500,13 МГц), внутренний стандарт – ТМС.

Фторсодержащие 1-гидрокси-1-гидропероксиды (Па-г) получали взаимодействием полии перфторированных альдегидов с пероксидом водорода по видоизмененной методике, приведенной в работе [21].

1-Гидро-1-гидрокси-1-гидропероксиперфторпентан (Па). Смесь 0.78 г (0.021 моль) пероксида водорода, 3,4 г (0.014 моль) перфторпентаналя в 10 мл дихлорметана перемешивали 1 ч при 0-5 °C. Смесь выдерживали при перемешивании в токе сухого азота 3 ч при 15-20 °C. Полученный пероксид перекристаллизовывали из смеси дихлорметан – эфир (10:1). Выход 2.9 г (75%),

кристаллы белого цвета, т.пл. 16-17 °C. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 835 с (OОН), 870 с (O-O), 1130 ср (COO), 3340 уш (OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 5.43 с (1Н, CH), 6.66 с (2Н, OH и OOH). Найдено, %: C 21.15; H 1.12; O_{акт.} 5.43. C₅H₃F₉O₃. Вычислено, %: C 21.28; H 1.06; O_{акт.} 5.67.

1,5-Дигидро-1-гидрокси-1-гидроперокси-перфторпентан (Пб) получали по приведенной выше методике. Выход 80%. Т_{пл.} 10-11 °C. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 838 с (OОН), 865 с (O-O), 1140 ср (COO), 3320 уш (OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 5.45 с (1Н, CH), 6.33 т (1Н, HCF₂, $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ 5.2 Гц), 7.36 с (2Н, OH и OOH). Найдено, %: C 22.51; H 1.72; O_{акт.} 6.48. C₅H₄F₈O₃. Вычислено, %: C 22.72; H 1.51; O_{акт.} 6.06.

1-Гидро-1-гидрокси-1-гидропероксиперфторпентан (Пв) получали по приведенной выше методике. Выход 85%. Т_{пл.} 67-68 °C. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 846 с (OОН), 870 с (O-O), 1150 ср (COO), 3360 уш (OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 5.47 т (1Н, CH, $^3\text{J}_{\text{H,F}}$ 9.4 Гц), 6.72 с (2Н, OH и OOH). Найдено, %: C 22.12; H 0.81; O_{акт.} 4.21. C₇H₃F₁₃O₃. Вычислено, %: C 21.99; H 0.79; O_{акт.} 4.18.

1,7-Дигидро-1-гидрокси-1-гидроперокси-перфторпентан (Пг) получали по приведенной выше методике. Выход 87%. Т_{пл.} 64-65 °C. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 843 с (OОН), 860 с (O-O), 1130 ср (COO), 3350 уш (OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 5.68 т (1Н, CH, $^3\text{J}_{\text{H,F}}$ 8.0), 6.73 тт (1Н, HCF₂, $^2\text{J}_{\text{H,F}}$ 50.3, $^3\text{J}_{\text{H,F}}$ 5.1), 6.33 с (2Н, OH и OOH). Найдено, %: C 23.46; H 1.17; O_{акт.} 4.41. C₇H₄F₁₂O₃. Вычислено, %: C 23.08; H 1.09; O_{акт.} 4.39.

1-Гидрокси-1-гидропероксиперфтоциклогептантан (Пш) получали по методике [21]. Выход 57%, кристаллы белого цвета, Т_{пл.} 23-24°C.

1-Гидрокси-1-гидропероксиперфтоциклогептантан (Пб) получали по методике [21]. Выход 69%, кристаллы белого цвета, Т_{пл.} 52-53 °C.

Фторзамещенные гидроксигидропероксифенилметаны (Va-ж) получали взаимодействием бензальдегида и его фторзамещенных с пероксидом водорода по методике, приведенной в работе [13]. Константы полученных соединений соответствовали литературным данным.

1-Ацетокси-1-ацетопероксифенилметан (VIIa) получали взаимодействием 7.1 г (0.07 моль) уксусного ангидрида и 0.05 мл H₂SO₄ конц. с 4.2 г (0.03 моль) пероксида (Va) при -20 – (-15)°C. Смесь выдерживали 1 ч при (-10) – 0 °C. Промывали раствором NaHCO₃ и водой до нейтральной среды. Сушили над MgSO₄. Продукт реакции выделяли после вакуммирования при 40°C, 1 мм.рт.ст. в течение 2 ч. Получили 4.0 г (60%), бесцветная жидкость, n_D²⁰ 1.5035. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 854 с (O-O), 1020 ср (COO), 1211 сл (COO),

1753 с (C=O), 1784 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 1.98 с (3H, (O)CCH₃), 2.02 с (3H, OO(O)CCH₃), 7.17-7.30 м(5H, C₆H₅) 7.45 с (1H, C₆H₅CH). Найдено, %: C 58.18; H 5.46; O_{акт.} 7.11. C₁₁H₁₂O₆. Вычислено, %: C 58.92; H 5.36; O_{акт.} 7.14.

1-Ацетокси-1-ацетоперокси-(4-фторфенил)метан (VIIб) получали аналогично (VIIа). Выход 52%, n_D²⁰ 1.4920. ИК спектр, ν, см⁻¹: 864 с (O-O), 1051 ср (COO), 1211 сл (COO), 1743 с (C=O), 1764 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2.01с (3H, (O)CCH₃), 2.07 с (3H, OO(O)CCH₃), 7.17-7.30 м(5H, C₆H₅), 7.42 с (1H, 4-FC₆H₄CH). Найдено, %: C 54.07; H 4.77; O_{акт.} 6.50. C₁₁H₁₁FO₃. Вычислено, %: C 54.64; H 4.55; O_{акт.} 6.61.

1-Ацетокси-1-ацетопероксиперфторфенилметан (VIIв) получали аналогично (VIIа). Выход 62%, n_D²⁰ 1.4405. ИК спектр, ν, см⁻¹: 855 с (O-O), 1054 ср (COO), 1185 сл (COO), 1748 с (C=O), 1791 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2.07с (3H, (O)CCH₃), 2.11 с (3H, OO(O)CCH₃), 7.63с (1H, C₆F₅CH). Найдено, %: C 39.99; H 2.13; O_{акт.} 4.96. C₁₁H₇F₅O₅. Вычислено, %: C 41.08; H 2.33; O_{акт.} 5.10.

ЛИТЕРАТУРА

- Terent'ev A.O., Yaremenko I.A., Chernyshev V.V., Dembitsky V.M., Nikishin G.I. // J. Org. Chem. 2012. V. 77. P. 1833-1842.
- Терентьев А.О. Синтез геминальных биспероксидных соединений. В сб.3.: Синтезы органических соединений. Под ред. акад. РАН М.П. Егорова. М.: Макс-Пресс. 2008. С. 88-100;
Terent'ev A.O. Synthesis of geminal biperoxide compounds. In the collection 3.: Synthesis of organic compounds. Ed. acad. RAS M.P. Egorov. M.: Maks-Press. 2008. P. 88-100 (in Russian).
- Ingram K., Yaremenko I.A., Krylov I.B., Hofer L., Terent'ev A.O., Keiser J. // J. Med. Chem. 2012. V. 55. P. 8700-8711.
- Чапуркин С.В. Разработка методов получения фтородержащих поликарбонильных соединений и синтез пероксидов на их основе. Дис ... к.х.н. Волгоград: ВолгГТУ. 2010. 138с;
Chapurkin S.V. Design methods of obtaining fluorine containing polycarbonyl compounds and synthesis of peroxides on their base. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Volgograd: VolgGTU. 2010. 138 p. (in Russian).
- Чапуркин В.В., Кокорина С.В., Тескер Е.И., Тескер С.В. // Высокомолек. соед. 2003. Т. 45. № 2. С. 1-5;
Chapurkin V.V., Kokorina S.V., Tesker E.I., Tesker S.E. // Vysokomolek. Soed. 2003. V. 45. N 2. P. 1-5 (in Russian).
- Чапуркин В.В., Должиков Ю.С., Кутыга О.Н., Чапуркин С.В. // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 71-74;
Chapurkin V.V., Dolzhikov Yu.S., Kutyga O.N., Chapurkin S.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 4. P. 71-74 (in Russian).
- Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. М.:Химия. 1972. 447 с;
Antonovskiy V.L. Organic peroxide initiators. M.: Khimiya. 1972. 447 p. (in Russian).
- Anderson L.R., Rateriff C.T., Young L.T., Fox N.B. // J. Fluor. Chem. 1976. N 7. P. 481-490.
- Yu S.L., DesMarteaу D.D. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. N 2. P. 304-306.
- Ratcliff C.T., Hardin C.V., Anderson L.R., Fox W.B. US Patent N 3860660. 1971.
- Ratcliff C.T., Hardin C.V., Anderson L.R., Fox W.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. N 15. P. 784-789.
- Старостин Е.К., Александров А.В., Слинкин А.А. // Изв.АН СССР. Сер. хим. 1983. № 3. С. 603-606;
Starostin E.K., Aleksandrov A.V., Slinkin A.A. // Izv. AN USSR. Ser. Khim. 1983. N 3. P. 603-606 (in Russian).
- Рахимов А.И., Волынская Е.М., Чапуркин В.В., Алексеенко А.Н., Ильченко А.Я. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. Вып. 3. С. 656-657;
Rakhimov A.I., Volynskaya E.M., Chapurkin V.V., Alekseenko A.N., Ilchenko A.Ya. // Zhurn. Org. Khim. 1985. V. 21. N 3. P. 656-657 (in Russian).
- Хавкинс Э.Дж.Э. Органические перекиси. М-Л.: Химия.1964. 536 с.;
Khavkins E.Dg.E. Organic peroxides. M-L.: Khimiya. 1964. 536 p. (in Russian).
- Рахимов А.И., Чапуркин В.В. // ЖОрХ. 1978. Т. 14. Вып. 1. С. 208;
Rakhimov A.I., Chapurkin V.V. // Zhurn. Org. Khim. 1978. V. 14. N 1. P. 208 (in Russian).
- Рахимов А.И., Чапуркин В.В., Ягупольский Л.М., Кондратенко Н.В. // ЖОрХ. 1980. Т. 16. Вып. 7. С. 1479-1483;
Rakhimov A.I., Chapurkin V.V., Yagupolskiy L.M., Kondratenko N.V. // Zhurn. Org. Khim. 1980. V. 16. N 7. P. 1479-1483 (in Russian).
- Чапуркин В.В., Рахимов А.И., Чапуркин С.В. // ЖОХ. 2009. Т. 79. № 2. С. 254-257;
Chapurkin V.V., Rakhimov A.I., Chapurkin S.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. N 2. P. 242-245.
- Чапуркин В.В., Рахимов А.И., Чапуркин С.В. // Изв. ВолгГТУ. Серия Химия и технол. элементоорг. мономеров и полимер мат-лов. Вып. 5: межвуз. сб. науч. ст. Волгоград: ВолгГТУ. 2008. № 1. С. 81-84;
Chapurkin V.V., Rakhimov A.I., Chapurkin S.V. // Izv. VolgGTU. Ser. Khimiya i Tekhnol. Elementoorg. Monomerov i Polymer. Mat. 2008. N 1. P. 81-84 (in Russian).
- Панченко Ю.В., Петровская Г.А., Пучин В.А., Виленская М.Р. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. Вып. 8. С. 1786;
Panchenko Yu.V., Petrovskaya G.A., Puchin V.A., Vilenskaya M.R. // Zhurn. Org. Khim. 1986. V. 22. N 8. P. 1786 (in Russian).
- Рахимов А.И., Чапуркин В.В. // ЖОрХ. 1981. Т. 17. Вып. 7. С.1546-1547;
Rakhimov A.I., Chapurkin V.V. // Zhurn. Org. Khim. 1981. V. 17. N 7. С. 1546-1547 (in Russian).
- Чапуркин В.В. Пероксидные производные поли- и перфторированных карбонильных соединений. Синтез, свойства и применение. Дис ... д.х.н. Волгоград: ВПИ. 1991. 319 с.;
Chapurkin V.V. Peroxide derivatives of poly- and per- fluorinated carbonyl compounds. Synthesis, properties and application. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Volgograd: VPI. 1991. 319 p. (in Russian).

П.А. Агатьев, Р.М. Шленев, А.В. Тарасов

**СИНТЕЗ СУЛЬФОНИЛХЛОРИДНЫХ И СУЛЬФОНИЛАМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
2,5-ДИФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ**

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

Исследована реакция ацилирования бензогидразида дихлорангидридами 2-замещенных-5-сульфобензойных кислот и последующая циклизация полученных интермедиатов в хлористом тиониле. Разработан новый метод косвенного введения сульфонилхлоридной и сульфонамидных групп в 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазолы.

Ключевые слова: сульфохлорирование, 1,3,4-оксадиазол, дихлорангидриды сульфобензойных кислот, сульфонилхлорид, ацилирование, сульфонамиды

В настоящее время в структуре различных соединений, обладающих полезными свойствами, можно встретить 1,3,4-оксадиазольный цикл. В основном они представлены дизамещенными по положениям 2 и 5 1,3,4-оксадиазолами: антимикробными агентами [1], жидкими кристаллами [2], биологически активными соединениями [3]. В частности, интерес представляют их дифенилзамещенные производные, содержащие сульфонамидные фрагменты, которые в последнее время нашли потенциальное применение в терапии деструктивных заболеваний опорно-двигательной системы, а также в комплексном лечении рака в качестве ингибиторов ферментов металлопротеаз [4].

Существующие способы получения данных соединений чаще всего основаны на ацилировании бензогидразидов хлорангидридами карбоновых кислот [4] или замещенными карбоновыми кислотами в присутствии водоотнимающих агентов [5]. Суммарный выход в этих методах синтеза колебается от 50 до 75%.

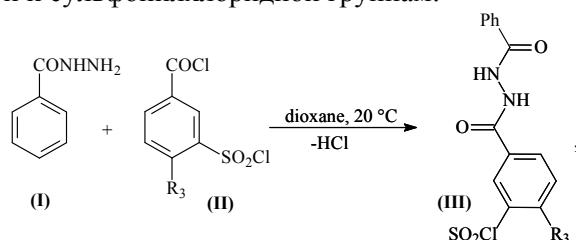
При использовании данных методов наличие заместителя с фрагментом SO_2NH в ароматическом ядре субстрата уменьшает чистоту и выход продукта в ходе синтеза соответствующих хлорангидридов. Также наличие карбоксильной группы в амидном остатке требует ее защиты путем синтеза сложного эфира [4].

Прямое введение сульфонилхлоридной группы в одно из ароматических ядер 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола с помощью сульфохлорирования часто приводит к образованию смеси продуктов моно- и дизамещения. Синтез моносульфонилхлоридов возможен только в случае более сильной активации одного из ядер по отношению к другому за счет наличия в нем электронодонорных заместителей.

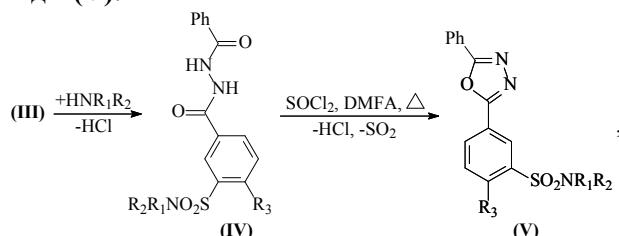
В результате исследования авторами данной статьи разработан альтернативный метод синтеза сульфонамидов и сульфонилхлоридов, со-

держащих фрагмент 1,3,4-оксадиазола. В качестве ацилирующих агентов используются дихлорангидриды 3-сульфобензойных кислот, в которых разница реакционной способности хлоркарбонильной и сульфонилхлоридной групп в реакциях ацилирования может доходить до 1500 раз [6, 7]. Однако, селективность может значительно снижаться при наличии в ароматическом ядре дихлорангидрида электроноакцепторных заместителей, а также при увеличении реакционной способности ацилируемого агента [6, 7].

Синтез дифенил-1,3,4-оксадиазолов проводили по следующей схеме: на первой стадии проводится ацилирование бензогидразида (I) дихлорангидридом 2-замещенной-5-сульфобензойной кислоты (II) с образованием продукта (III). Установлено, что вне зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителей реакция ацилирования протекает селективно без образования продуктов диприсоединения по хлоркарбонильной и сульфонилхлоридной группам:

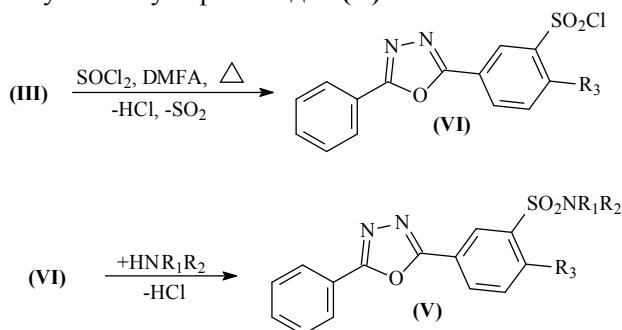


далее полученные сульфонилхлориды (III) используются для получения сульфонамидов (IV) с последующей их циклизацией в хлористом тиониле. Продуктами циклизации являются сульфонамиды (V):



где R₃ = H(a), OCH₃(b), Cl(c); для всех соединений (IV) и (V) SO₂NR₁R₂ = SO₂(Morpholine).

Другой метод синтеза сульфозамещенных 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов (V) позволяет получать сульфонилхлориды (VI). Проведение циклизации продукта (III) в хлористом тиониле позволяет избежать гидролиза сульфонилхлоридной группы водой, так как она в этом случае не выделяется в ходе реакции в свободном виде. Таким образом, соединения (III) сначала подвергаются циклизации в кипящем хлористом тиониле в присутствии каталитических количеств N,N'-диметилформамида с образованием сульфонилхлоридов (VI), которые в дальнейшем используются для получения сульфонамидов (V):



В случае синтеза большого числа однотипных продуктов на основе сульфонилхлоридов (VI), в том числе, содержащих фрагменты, претерпевающие превращения в хлористом тиониле, данный метод является более удобным и предпочтительным.

Все сульфониламидные производные 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов, представленные в работе, были получены нами как с использованием рассмотренных выше методов, так и встречным синтезом по методике в работе [4]. Физико-химические константы и спектральные характеристики полученных соединений идентичны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H фиксировались на приборе "Bruker DRX-400" для растворов в DMSO-d_6 . ИК спектры записывали на приборе Фурье RX-1 с длиной волны 700-4000 cm^{-1} . Анализируемые вещества находились в виде суспензии в вазелиновом масле.

Для соединений (III), (IV) в ИК спектрах наблюдаются характерные полосы поглощения амидных групп 3540-3480, 1650-1620 cm^{-1} , карбонильной группы 1750-1700 cm^{-1} . У продуктов (V), (VI), содержащих 1,3,4-оксазольный цикл, присутствует полоса поглощения 1560-1540 cm^{-1} . Сульфогруппа (1340-1380 и 1160-1190 cm^{-1}) присутствует в спектрах соединений (III)-(VI).

3-(2-Бензоилгидразинилкарбонил)бензол-1-сульфонилхлорид (IIIa). К раствору 2,390 г (0,01 моль) 3-(хлорсульфонил)бензоилхлорида в 10 мл диоксана при капывали в течение часа при непрерывном перемешивании раствор 1,371 г (0,01 моль) бензгидразида и 1,012 г триэтиламина (0,01 моль) в 40 мл диоксана. Из растворителя полученный продукт высаживали, добавляя 50 мл воды, осадок отфильтровывали и высушивали на открытом воздухе. Выход 82%. Т. пл. 168-172 °C. Спектр ИК (ν, cm^{-1}): 3215, 1642, δ 1522 (-NH-NH-), 1388, 1184 (SO₂). Найдено, %: C 49.50; H 3.27; Cl 10.39; N 8.17; S 9.36. $C_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 49.63; H 3.28; Cl 10.32; N 8.27; S 9.44.

3-(2-Бензоилгидразинилкарбонил)-2-метоксибензол-1-сульфонилхлорид (IIIb). Получен аналогично из 5-(хлорсульфонил)-2-метоксибензоилхлорида и бензгидразида. Выход 88%. Т.пл. 167-170 °C. Спектр ИК (ν, cm^{-1}): 3239, 1648, δ 1522 (-NH-NH-), 1374, 1172 (SO₂).

3-(2-Бензоилгидразинилкарбонил)-2-хлорбензол-1-сульфонилхлорид (IIIc). Получен аналогично из 5-(хлорсульфонил)-2-хлорбензоилхлорида и бензгидразида. Выход 89%. Т.пл. 179-182 °C. Спектр ИК (ν, cm^{-1}): 3212, 1639, δ 1534 (-NH-NH-), 1377, 1180 (SO₂).

N'-бензоил-3-(морфолинилсульфонил)бензогидразид (IVa). К раствору 1,016 г (0,003 моль) (IIIa) в 5 мл диоксана при капывали в течение 5 мин 0,517 мл (0,006 моль) морфолина при перемешивании. Полученный продукт высаживали, добавляя 10 мл воды, отфильтровывали и высушивали в сушильном шкафу. Выход 88%. Т.пл. 223-226 °C. Спектр ЯМР ¹H ($\delta, \text{м.д.}$): Спектр ЯМР ¹H ($\delta, \text{м.д.}$): 10.51 с (1H, NH), 8.25 с + д (2H, NH + Ar), 7.77 д (2H, Ar, ³J 7.3 Гц), 7.62 м (2H, Ar), 7.46 м (3H, Ar), 3.64 т (4H, CH₂), 2.87 т (4H, CH₂). Найдено, %: C 57.73; H 5.09; N 11.15; S 8.49. $C_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 57.89; H 5.04; N 11.25; S 8.40.

N'-бензоил-4-метокси-3-(морфолинилсульфонил)бензогидразид (IVb). Получен аналогично из (IIIb). Выход 92%. Т.пл. 225-227 °C. Спектр ЯМР ¹H ($\delta, \text{м.д.}$): 10.65 с (1H, NH), 10.51 с (1H, NH), 8.33 с (1H, Ar, ⁴J 2.0 Гц), 8.21 д (1H, Ar, ³J 8.8 Гц, ⁴J 2.0 Гц), 7.92 д (2H, Ar, ³J 7.2 Гц), 7.60 т (1H, Ar, ⁴J 14.7 Гц), 7.53 т (2H, Ar, ⁴J 14.9 Гц), 7.42 д (1H, Ar, ³J 8.8 Гц), 3.99 с (3H, OCH₃), 3.60 т (4H, CH₂), 3.12 т (4H, CH₂).

N'-бензоил-4-хлор-3-(морфолинилсульфонил)бензогидразид (IVc). Получен аналогично из (IIIc). Выход 90%. Т.пл. 203-205 °C. Спектр ЯМР ¹H ($\delta, \text{м.д.}$): 10.91 с (1H, NH), 10.61 с (1H, NH), 8.48 с (1H, Ar, ⁴J 2.0 Гц), 8.18 д (1H, Ar, ³J 8.3 Гц, ⁴J 2.0 Гц), 7.92 д + д (3H, Ar), 7.61 т (1H, Ar, ⁴J 7.4 Гц, ⁴J

7.3 Гц), 7.54 т (2H, Ar, 4J 7.6 Гц, 4J 7.3 Гц), 3.63 т (4H, CH₂), 3.12 т (4H, CH₂).

3-(5-Фенил-1,3,4-оксациазол-2-ил)бензол-1-сульфонилхлорид (VIa). Раствор 1 г (0,0030 моль) (**IIIa**) в смеси 2 мл хлористого тионила и 0,2 мл ДМФА кипятили в течение 60 мин. Затем отдували остаток тионила с воздухом и перекристаллизовывали полученный продукт из толуола. Полученный таким образом сульфонилхлорид отфильтровывали и высушивали в сушильном шкафу. Выход 85%. Т_{пл.} 139-142 °C. Спектр ИК (v, см⁻¹): 1544 (-C=N-), 1371, 1172 (SO₂). Найдено, %: C 52.21; H 2.84; Cl 10.98; N 8.82; S 9.84. C₁₄H₉CIN₂O₃S. Вычислено, %: C 52.39; H 2.86; Cl 11.04; N 8.71; S 9.75.

2-Метокси-5-(5-фенил-1,3,4-оксациазол-2-ил)бензол-1-сульфонилхлорид (VIb). Получен аналогично из (**IIIb**). Выход 87%. Т_{пл.} 204-207 °C. Спектр ИК (v, см⁻¹): 1546 (-C=N- цикл), 1375, 1174 (SO₂).

2-Хлор-5-(5-фенил-1,3,4-оксациазол-2-ил)-бензол-1-сульфонилхлорид (VIc). Получен аналогично из (**IIIc**). Выход 87%. Разлагается при температуре выше 280 °C. Спектр ИК (v, см⁻¹): 1551 (-C=N- цикл), 1376, 1182 (SO₂).

4-(3-(5-Фенил-1,3,4-оксациазол-2-ил)фенилсульфонил)морфолин (VIIIa). 1) Раствор 1 г (0,0026 моль) (**IVa**) в смеси 2 мл хлористого тионила и 0,2 мл ДМФА кипятили в течение 60 мин. Затем отдували растворитель с воздухом. Выпавший продукт перекристаллизовывали из уксусной кислоты и высушивали в сушильном шкафу. Выход 93%. Т_{пл.} 193,5-195,5 °C. 2) Получен аналогично (**IVa**) из (**VIa**) и морфолина. Выход 95%. Т_{пл.} 194-196 °C. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 8.49 д (1H, Ar, 3J 7.8 Гц), 8.36 с (1H, Ar), 8.18 д (2H, Ar, 3J 8.0 Гц, 4J 1.4 Гц, 4J 1.9 Гц), 8.01 д (1H, Ar, 3J 7.8 Гц), 7.95 т (1H, Ar, 3J 7.7 Гц, 3J 7.8 Гц), 7.66 м (3H, Ar), 3.65 т (4H, CH₂, J 4.3, J 4.6), 2.97 т (4H, CH₂). Найдено, %: C 58.00; H 4.60; N 11.20; S 8.51. C₁₈H₁₇N₃O₄S. Вычислено, %: C 58.18; H 4.58; N 11.29; S 8.61.

4-(2-Метокси-5-(5-фенил-1,3,4-оксациазол-2-ил)фенилсульфонил)морфолин (VIIIb). 1) Получен аналогично (**Va**) из (**IVb**). Выход 91%. Т_{пл.} 221,5-223,5 °C. 2) Получен аналогично (**IVb**) из (**VIb**) и морфолина. Выход 92%. Т_{пл.} 221,5-223,5 °C. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 8.41 с (1H, Ar, 4J 2.1 Гц), 8.39 д (1H, Ar, 3J 8.8 Гц, 3J 2.1 Гц), 8.13 д (2H, Ar, 3J 7.9 Гц, 4J 1.6 Гц, 4J 2.1 Гц), 7.64 м (3H, Ar), 7.53 д (1H, Ar, 3J 8.8 Гц), 4.03 с (3H, OCH₃), 3.61 т (4H, CH₂), 3.16 т (4H, CH₂).

4-(2-Хлор-5-(5-фенил-1,3,4-оксациазол-2-ил)фенилсульфонил)морфолин (VIIIc). 1) Получен аналогично (**Va**) из (**IVc**). Выход 90%. Т_{пл.} 197,5-199 °C. 2) Получен аналогично (**IVc**) из (**VIc**) и морфолина. Выход 93%. Т_{пл.} 197-199 °C. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 8.59 с (1H, Ar, 4J 1.9 Гц), 8.40 д (1H, Ar, 3J 8.3 Гц, 3J 1.9 Гц), 8.16 д (2H, Ar, 3J 7.0 Гц, 4J 1.4 Гц), 8.00 д (1H, Ar, 3J 8.3 Гц), 7.66 м (3H, Ar), 3.63 т (4H, CH₂), 3.26 т (4H, CH₂).

ЛИТЕРАТУРА

- Chawla R., Arorai A., Parameswaran M.K. // Acta Poloniae Pharm. et Drug Research. 2010. V. 67. N 3 P. 247-253.
- Han J., Wang J., Zhang F. // Liquid Crystals. 2008. V. 35. N 10. P. 1205-1214.
- Pouliot M., Angers L., Hamel J.D., Paquin J.F. // Org. Biomol. Chem. 2012. V. 10. P. 988-993.
- Takefumi G., Okamoto H., Watanabe F. US Patent 20050227994. 2005.
- Zareef M., Iqbal R., Al-Masoudi N.A. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2007. V. 182. N 2. P. 281-298.
- Тимошенко Г.Н., Григоричев А.К., Москвичев Ю.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 5. С. 23-28;
Tymoshenko G.N., Grigorichev A.K., Moskvichev Yu.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 5. P. 23-28 (in Russian).
- Москвичев Ю.А., Тимошенко Г.Н., Григоричев А.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т. 39. Вып. 3. С. 82-84;
Moskvichev Yu.A., Tymoshenko G.N., Grigorichev A.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1996. V. 39. N 3. P. 82-84 (in Russian).

А.Н. Смирнов, В.Г. Соломоник

**СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ ВТОРОГО ПОРЯДКА В МОЛЕКУЛАХ,
СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ ТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: НЕЭМПИРИЧЕСКАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ И ТЕРМОХИМИЯ МОЛЕКУЛ ГАЛОГЕНИДОВ ТАЛЛИЯ**

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: sol@isuct.ru

Релятивистскими двух- и четырехкомпонентными методами изучено влияние спин-орбитального взаимодействия (SOC) второго порядка на свойства молекул, содержащих атомы тяжелых элементов, например, TlX (X = F, Cl, Br, I). Расчеты выполнены методами связанных кластеров: как обычным, с однократными и двукратными возбуждениями и поправкой по теории возмущений на тройные возбуждения, CCSD(T), так и с непосредственным учетом корреляции, CCSD(T)-F12, сочетающими с экстраполяцией к пределу полного базиса. Найдены вклады остаточно-валентной корреляции электронов, а также корреляционные вклады высших порядков, вплоть до CCSDT(Q). Обнаружены очень значительные спин-орбитальные эффекты второго порядка: SOC приводит к укорочению длин связей $r_e(Tl-X)$ на 0,005–0,013 Å, к увеличению на 1–3 см⁻¹ частот колебаний ω_e и к возрастанию энергии диссоциации D_0 молекулы TlI на 1,6 ккал/моль. Теоретические свойства молекул r_e , ω_e и D_0 прекрасно согласуются с экспериментальными данными: среднее абсолютное отклонение от эксперимента составляет 0,0004 Å, 1,3 см⁻¹ и 0,4 ккал/моль, соответственно.

Ключевые слова: строение и спектры молекул, спин-орбитальное взаимодействие второго порядка, методы связанных кластеров CCSD(T), CCSD(T)-F12, CCSDT(Q), полный базисный набор, остаточно-валентная электронная корреляция, корреляционные поправки высших порядков, галогениды таллия

ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия квантовая химия превратилась в инструмент, способный предсказывать характеристики молекул с очень высокой точностью, нередко превышающей точность экспериментальных методов. Это обусловлено значительными успехами в развитии теоретических методов описания электронной структуры вещества и в совершенствовании техники вычислений. Наиболее значительный прогресс был достигнут в области прецизионного квантово-химического определения структурных, спектроскопических и термохимических свойств молекул. Составные (композиционные) методы неэмпирических вычислений, разработанные для молекул, построенных из атомов легких элементов [1], обеспечивают достижение высокой, т.н. «химической», точности теоретических предсказаний энергий атомизации (с ошибкой не более 1 ккал/моль) и других характеристик. Составные методы основаны на последовательном учете всех существенных вкладов в изучаемые свойства молекул с применением теоретических методов разного уровня сложности и трудоемкости. К сожалению, возможность применения такого рода методов к соединениям, содержащим атомы тяжелых элемен-

тов (5-го, 6-го и 7-го периодов системы элементов Д.И. Менделеева), до настоящего времени не изучена. Это объясняется рядом трудностей и осложнений, возникающих при неэмпирическом описании таких соединений, и в первую очередь – с наличием в соединениях тяжелых элементов сильных релятивистских эффектов, требующих для своего учета применения гораздо более высоких и более трудоемких теоретических приближений, чем те, что обычно используют в рутинных квантово-химических расчетах.

В продолжение наших предыдущих исследований (например, [2]) в настоящей работе разработан и на примере молекул TlX (X = F, Cl, Br, I) испытан составной метод высокоточного неэмпирического расчета параметров молекул, содержащих тяжелые атомы, в том числе равновесных геометрических параметров, частот колебаний и энергий атомизации. Основное внимание при этом уделено учету релятивистских эффектов, и особенно – спин-орбитального взаимодействия (SOC). Как известно, первый порядок теории возмущений дает нулевой вклад в параметры молекул с закрытыми электронными оболочками. Поскольку вклады SOC второго и более высоких порядков принято полагать незначительными, в стандартных квантово-химических вычислениях молекул с за-

крытыми электронными оболочками вкладами SOC обычно пренебрегают. Следует, однако, подчеркнуть, что выводы о пренебрежимо малой роли SOC в молекулах с закрытыми электронными оболочками были основаны на результатах численных экспериментов для соединений, содержащих атомы легких элементов. Эффекты SOC второго порядка в молекулах с тяжелыми атомами до сих пор мало изучены. В литературе имеются свидетельства о заметной роли SOC при вычислении энергии атомизации некоторых тяжелых молекул (например, [3-5]), однако отсутствуют сведения о влиянии SOC на такие важные свойства, как равновесные межъядерные расстояния и частоты колебаний.

В качестве основного инструмента нашего исследования был использован «золотой стандарт» современной квантовой химии – метод связанных кластеров CCSD(T), учитывающий одно- и двухкратные электронные возбуждения и поправку по теории возмущений на трехкратные возбуждения. Кроме того, был испытан метод CCSD(T)-F12, включающий электронную корреляцию не опосредованно, как в стандартном методе CCSD(T), а непосредственно, путем добавления в базисный набор специальных функций, создающих зависимость пробной волновой функции молекулы от расстояний между электронами. В работе были последовательно учтены следующие вклады в свойства молекул: 1) вклады оставно-валентной (CV) электронной корреляции; 2) эффекты неполноты базиса, найденные экстраполяцией результатов вычислений в трех-, четырех- и пятиэкспонентных наборах базисных функций к пределу полного базисного набора (CBS); 3) поправки, устраняющие неполноту учета скалярных релятивистских эффектов и/или неточность замещения псевдопотенциалом (PP) электронов атомных остовов; 4) эффекты SOC второго порядка; 5) корреляционные эффекты, обусловленные учетом электронных возбуждений высших порядков (HO).

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Большая часть вычислений проведена по программе MOLPRO [6]. Исходной конфигурацией в методе связанных кластеров для молекул TlX служил слэтеровский детерминант, получаемый методом Хартри-Фока (HF), а для атомов таллия и галогенов – ограниченным методом Хартри-Фока для открытых оболочек с симметрично-эквивалентными вырожденными АО. Понижение энергии основного терма атомов таллия и галогенов за счет SOC найдено из экспериментальных данных об атомных спектрах [7] по формуле [1]:

$$\Delta E_{\text{SOC}} = -\sum J(2J+1)E_J / \sum J(2J+1).$$

В расчетах методами связанных кластеров были учтены возбуждения электронов валентных орбиталей атома Tl (6s, 6p) и атомов галогенов (ns, np; n = 2, 3, 4, 5 для F, Cl, Br, I, соотв.), а также наружных оболочек атомных остовов: 5s, 5p, 5d Tl, 1s F, (n-1)s, (n-1)p Cl, Br, I, (n-1)d Br, I. Для тяжелых атомов использованы релятивистские PP [8, 9] (60 (1s-4f), 10 (1s-2p) и 28 (1s-3d) электронов в остове атомов Tl, Br и I, соотв.) в сочетании с корреляционно-согласованными базисами cc-pwCVnZ-PP четырех- и пятиэкспонентного качества (n = Q, 5) [10], дополненными диффузными функциями на атомах галогенов (aug-cc-pwCVnZ-PP). Для атомов F и Cl использованы полноэлектронные базисы aug-cc-pwCVnZ (n = Q, 5) [11-14]. Далее эти базисы мы обозначаем символами nZ-PP. В расчетах методом CCSD(T)-F12 использованы релятивистские PP и им соответствующие базисы cc-pVnZ-(PP)-F12 (n = T, Q) из работ [8, 15-18]. Эти базисы обозначены символами nZ-PP-F12.

Экстраполяция энергии молекулы или атома к пределу полного базисного набора (CBS) была проведена по формуле [19]:

$$E(n) = E(\text{CBS}) + B(n + 1/2)^{-4},$$

где n = 4 и 5 для QZ-PP и 5Z-PP; n = 3 и 4 для TZ-PP-F12 и QZ-PP-F12.

Для нахождения ошибки, вносимой заменой остовных электронов псевдопотенциалом, а также неучетом скалярных релятивистских эффектов на атомах F и Cl, были использованы базисные наборы (aug-)cc-pwCVQZ-DK3 для атомов Tl, Br и I [20] и aug-cc-pwCVQZ-DK для атомов F и Cl [11-14, 21].

Учет SOC выполнен методами HF и CCSD(T) с помощью программы DIRAC [22] двумя способами: с применением четырехкомпонентного (4c) релятивистского гамильтониана Дирака-Кулона [23] в расчетах с учетом всех электронов и с применением двухкомпонентного (2c) гамильтониана [24] в расчетах с PP. В 4c-вычислениях использованы нескжатые наборы примитивных гауссовых функций из четырехэкспонентных базисов Дайалла [22, 25]. В 2c-расчетах для атомов Tl, Br и I были использованы PP из работ [8, 9] и расконтрактированные базисные наборы (aug-)cc-pwCVQZ-PP [10]. Для атомов фтора и хлора были применены релятивистские PP Кристиансена [26] (в остов включены 2 и 10 электронов, соотв.) в сочетании с базисами, полученными путем разгруппировки стандартных базисных наборов aug-cc-pVQZ [11-13] и удалением из них функций с наибольшими значениями экспонент, описывающих остовные оболочки атомов.

Учет электронных возбуждений высших порядков проведен с использованием програм-

мы MRCC [27] методом связанных кластеров CCSDT(Q), включающим однократные, двойные и тройные возбуждения электронов, а также поправку по теории возмущений на четырехкратные возбуждения. При этом была учтена корреляция оставных 5d-электронов атома Tl. Использованы базисные наборы cc-pwCVTZ-PP на атоме Tl и aug-cc-pVTZ-(PP) на атомах галогенов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесные межъядерные расстояния r_e , частоты колебаний ω_e , и энергии диссоциации D_0 молекул TlX, вычисленные с непосредственным учетом электронной корреляции CCSD(T)-F12, приведены в первых строках таблицы. Ниже показаны результаты в стандартном приближении CCSD(T). При расширении базиса в CCSD(T)-F12 наблюдается очень быстрая сходимость к пределу CBS, значительно более быстрая, чем в методе CCSD(T). Столь быстрая сходимость в методе CCSD(T)-F12 позволяет за счет использования малых базисов в десятки и сотни раз снизить трудоемкость квантово-химических вычислений без снижения точности теоретических предсказаний.

Вклады корреляции оставных $(n-1)s$ - и $(n-1)p$ -электронов атомов Tl и X (в таблице эти вклады обозначены символом $\Delta CV_{(n-1)sp}$) в величины r_e и ω_e достигают 0,005 Å и 1 cm⁻¹, соответственно. Погрешность величин r_e , ω_e и D_0 , обусловленная заменой оставных электронов псевдопотенциалом, а также пренебрежением в расчетах TlF и TlCl скалярными релятивистскими эффектами в атомах F и Cl (обозначены символами $\Delta PP + \Delta SR$), не превышает 0,002 Å, 0,5 cm⁻¹ и 0,2 ккал/моль, соответственно. Очевидно, поправки $\Delta CV_{(n-1)sp}$, ΔPP и ΔSR следует учитывать для достижения достаточно высокой точности теоретических предсказаний.

Результаты релятивистских 2с-вычислений эффектов SOC очень хорошо согласуются с результатами более строгих расчетов, использующих 4с-гамильтониан Дирака. Интересно отметить, что в результате учета электронной корреляции абсолютная величина спин-орбитальной поправки ΔSO к параметрам r_e и ω_e заметно понижается. В то же время электронная корреляция мало влияет на величину поправки ΔSO к энергии диссоциации рассмотренных молекул. Результаты расчетов показывают, что спин-орбитальное взаимодействие второго порядка оказывает существенное влияние на свойства молекул TlX. Особенно сильно SOC влияет на длину связи Tl-X: абсолютная величина поправки ΔSO возрастает в ряду молекул TlF → TlCl → TlBr → TlI, изменяясь от -0,005 до -0,013 Å. Частота колебания мо-

лекулы TlF в результате учета SOC увеличивается на 3 см⁻¹. Весьма велики вклады спин-орбитального взаимодействия в энергию диссоциации наиболее тяжелых из рассмотренных молекул – бромида и йодида таллия: ΔSO равна 0,6 и 1,6 ккал/моль, соответственно.

Анализируя корреляционные поправки высших порядков к свойствам молекул, следует отметить заметное отличие результатов точного учета трехкратных электронных возбуждений CCSDT от приближенного CCSD(T) при вычислении величин r_e . Отличие возрастает при переходе вдоль ряда галогенидов таллия от фторида к йодиду. В то же время вклад четырехкратных возбуждений CCSDT(Q)–CCSDT наиболее заметен у фторида таллия. Итоговая величина поправки высшего порядка $\Delta HO = CCSDT(Q) - CCSD(T)$ у всех молекул TlX приблизительно одинакова и не является пренебрежимо малой, составляя около 0,002 Å.

Молекулярные параметры, полученные в результате учета всех перечисленных выше поправок, прекрасно согласуются с данными опытов: ошибки теоретических величин r_e , ω_e и D_0 не превышают 0,0007 Å, 3 см⁻¹ и 1,3 ккал/моль, соответственно. Из рассчитанных нами энергий диссоциации лишь одна величина, $D_0(TlBr) = 77,5$ ккал/моль, не согласуется с измеренной ($78,9 \pm 0,5$ ккал/моль [33]) в пределах погрешности эксперимента. В связи с этим следует упомянуть работу [34], в которой методом фотометрии пламён была найдена энергия диссоциации молекулы галогенида таллия: $D_0(TlBr) = 77,6 \pm 2,0$ ккал/моль. Вычисленная нами энергия диссоциации отличается от полученной в [34] всего лишь на 0,1 ккал/моль.

Важность учета всех теоретических поправок при вычислении параметров молекул, содержащих тяжелые атомы, подтверждается при сравнении результатов нашей работы с результатами квантово-химических расчетов Дольга с соавторами [35]. Параметры молекул TlX, вычисленные в [35], по своей точности заметно уступают результатам наших расчетов. В отличие от нашей работы авторы либо не рассмотрели, либо учли не должным образом все те эффекты, которые играют заметную роль при теоретическом описании молекул, содержащих тяжелые элементы.

ВЫВОДЫ

Построена и на примере молекул галогенидов таллия TlX (X = F, Cl, Br, I) испытана теоретическая схема, сочетающая методы связанных кластеров CCSD(T)-F12 и CCSD(T) с процедурой экстраполяции результатов вычислений к пределу полного базисного набора, предусматривающая

Таблица

Теоретические и экспериментальные свойства молекул галогенидов таллия

Table. Theoretical and experimental molecular properties of thallium halides

Приближение	$r_e, \text{\AA}$				$\omega_e, \text{см}^{-1}$				$D_0, \text{ккал/моль}$			
	TlF	TlCl	TlBr	TlI	TlF	TlCl	TlBr	TlI	TlF	TlCl	TlBr	TlI
CCSD(T)-F12/TZ-PP-F12	2,0893	2,4993	2,6327	2,8311	475,5	282,0	191,4	149,0	105,7	86,5	75,5	61,2
CCSD(T)-F12/QZ-PP-F12	2,0892	2,4975	2,6294	2,8281	475,6	282,9	192,5	149,7	106,0	87,3	76,4	62,2
CCSD(T)-F12/CBS-PP-F12	2,0891	2,4964	2,6275	2,8263	475,6	283,3	193,2	150,1	106,1	87,8	77,0	62,9
CCSD(T)/QZ-PP	2,0926	2,5042	2,6353	2,8339	472,4	280,3	191,0	148,6	105,0	86,3	75,2	61,0
CCSD(T)/5Z-PP	2,0912	2,4998	2,6313	2,8305	473,5	281,7	191,9	149,2	105,5	87,0	76,0	61,9
CCSD(T)/CBS-PP	2,0901	2,4963	2,6280	2,8278	474,4	282,8	192,7	149,7	105,8	87,6	76,6	62,6
$\Delta CV_{(n-1)sp}$ CCSD(T)/QZ-PP	-0,0022	-0,0047	-0,0024	-0,0044	0,6	1,0	0,5	0,5	-0,1	-0,1	-0,2	0,0
$\Delta CV_{(n-1)sp}$ CCSD(T)/5Z-PP	-0,0018	-0,0047	-0,0024	-0,0044	0,5	0,9	0,5	0,6	-0,1	-0,2	-0,2	0,0
$\Delta CV_{(n-1)sp}$ CCSD(T)/CBS-PP	-0,0015	-0,0048	-0,0024	-0,0044	0,3	0,9	0,4	0,6	-0,2	-0,2	-0,2	-0,1
$\Delta APP + \Delta SR$ CCSD(T)/QZ-DK	0,0012	0,0003	0,0012	0,0017	-0,1	0,4	0,3	-0,1	-0,2	-0,2	0,1	0,1
ΔSOC 4c-DC-HF/QZ	-0,0066	-0,0122	-0,0148	-0,0186	3,7	2,8	2,3	2,0	-0,3	-0,1	0,4	1,3
ΔSOC 2c-PP-HF/QZ	-0,0065	-0,0118	-0,0142	-0,0178	3,6	2,7	2,3	1,9	-0,3	-0,1	0,4	1,3
ΔSOC 2c-PP-CCSD(T)/QZ	-0,0052	-0,0091	-0,0104	-0,0126	2,6	2,0	1,7	0,9	-0,1	0,1	0,6	1,6
CCSDT-CCSD(T)/TZ-PP	0,0004	0,0012	0,0015	0,0019	-0,5	-0,5	-0,4	-0,4	-0,1	-0,2	-0,1	-0,1
CCSDT(Q)-CCSDT/TZ-PP	0,0011	0,0005	0,0005	0,0005	-1,2	-0,3	-0,2	-0,1	0,3	0,2	0,2	0,2
ΔHO TZ-PP	0,0015	0,0017	0,0020	0,0024	-1,7	-0,8	-0,6	-0,5	0,1	0,1	0,1	0,1
Расчет ^a	2,0851	2,4845	2,6179	2,8134	476,7	285,8	195,0	151,0	105,8	87,6	77,5	64,7
Эксперимент	2,0844^b	2,4848^c	2,6182^d	2,8137^e	476,9^b	284,7^d	192,1^e	152±4^d	105,8±0,9^e	87,6±0,5^e	78,9±0,5^{hc}	64,4±0,5^{hc}
Расчет – эксперимент	0,0007	-0,0003	-0,0003	-0,0003	-0,2	1,1	2,9	-1,0	0,0	0,0	-1,3	0,3

Примечания: ^a Сумма чисел, показанных в колонке выше и выделенных жирным шрифтом;^b [28]; ^c [29]; ^d [30]; ^e [31]; ^{hc} [32]; ^{xc} [33]Note: ^a Sum of numbers shown in a column above in bold type;^b [28]; ^c [29]; ^d [30]; ^e [31]; ^{hc} [32]; ^{xc} [33]

учет остоянно-валентной корреляции, релятивистских эффектов и корреляционных поправок высших порядков, вплоть до CCSDT(Q). Обнаружен значительный вклад спин-орбитального взаимодействия второго порядка в рассчитываемые свойства молекул. Например, SOC в йодиде таллия укорачивает длину связи на 0,013 Å и увеличивает энергию диссоциации молекулы на 1,6 ккал/моль. Вычисленные *ab initio* параметры молекул TlX прекрасно согласуются с экспериментальными: среднее абсолютное отклонение от эксперимента теоретических величин межъядерных расстояний, частот колебаний и энергий диссоциации составляет 0,0004 Å, 1,3 см⁻¹ и 0,4 ккал/моль, соответственно. Разработанная схема вычислений может быть использована для весьма точного теоретического предсказания свойств малоизученных молекул соединений тяжелых элементов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 1800).

ЛИТЕРАТУРА

1. Peterson K.A., Feller D., Dixon D.A. // Theor. Chem. Acc. 2012. V. 131. N 1. P. 1079.
2. Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Старостин Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 23–27;
Solomonik V.G., Smirnov A.N., Starostin E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 1. P. 23–27 (in Russian).
3. Shepler B.C., Balabanov N.B., Peterson K.A. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. N 45. P. 10363–10372.
4. Bross D.H., Peterson K.A. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. N 24. P. 244308.
5. Thanthiriwatte K.S., Vasiliu M., Battey S.R., Lu Q., Peterson K.A., Andrews L., Dixon D.A. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. N 22. P. 5790–5803.
6. MOLPRO. A package of ab initio programs. Version 2010.1. <http://www.molpro.net>.
7. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J. NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
8. Peterson K.A., Figgen D., Goll E., Stoll H., Dolg M. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. N 21. P. 11113–11123.
9. Peterson K.A., Shepler B.C., Figgen D., Stoll H. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. N 51. P. 13877–13883.
10. Peterson K.A., Yousaf K.E. // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. N 17. P. 174116.
11. Dunning T.H.Jr. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 2. P. 1007–1023.
12. Kendall R.A., Dunning T.H.Jr., Harrison R.J. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. N 9. P. 6796–6806.
13. Woon D.E., Dunning T.H.Jr. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. N 2. P. 1358–1371.
14. Peterson K.A., Dunning T.H.Jr. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. N 23. P. 10548–10560.
15. Hill J.G., Peterson K.A. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. N 9. P. 094106.
16. Peterson K.A., Adler T.B., Werner H.-J. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. N 8. P. 084102.
17. Yousaf K.E., Peterson K.A. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. N 18. P. 184108.
18. Yousaf K.E., Peterson K.A. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 476. N 4–6. P. 303–307.
19. Martin J.M.L. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 259. N 5–6. P. 669–678.
20. Bross D.H., Peterson K.A. // Theor. Chem. Acc. 2014. V. 133. N 2. P. 1434.
21. De Jong W.A., Harrison R.J., Dixon D.A. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. N 1. P. 48–53.
22. DIRAC. A relativistic ab initio electronic structure program. Release 13 (2013). <http://www.diracprogram.org>.
23. Dyall K.G. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. N 3. P. 2118–2127.
24. Park Y.C., Lim I.S., Lee Y.S. // Bull Korean Chem. Soc. 2012. V. 33. N 3. P. 803–808.
25. Dyall K.G. // Theor. Chem. Acc. 2006. V. 115. N 5. P. 441–447.
26. Pacios L.F., Christiansen P.A. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. N 6. P. 2664–2671.
27. MRCC. A quantum chemical program suite. <http://www.mrcc.hu>.
28. Ogilvie J.F., Liao S.C., Uehara H., Horiai K. // Can. J. Phys. 1994. V. 72. N 11–12. P. 930–938.
29. Huber K.P., Herzberg G. Constants of Diatomic Molecules. New York: Van Nostrand Reinhold. 1979.
30. Maki A.G. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 137. N 1. P. 147–153.
31. Stalder M., Lüthy W. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1986. V. 19. N 9. P. 1291–1296.
32. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. Т.III. Кн.2. М.: Наука. 1981. 400 с.; Thermodynamic properties of individual substances. Reference book. V.III. Book 2. M.: Nauka, 1981, 400 p. (in Russian).
33. Berkowitz J., Walter T.A. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N 3. P. 1184–1189.
34. Bulewicz E.M., Phillips L.F., Sugden T.M. // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 921–931.
35. Metz B., Schweizer M., Stoll H., Dolg M., Liu W. // Theor. Chem. Acc. 2000. V. 104. N 1. P. 22–28.

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
лаборатории квантовой химии

А.Е. Голубев*, Ю.Н. Ларина**, С.А. Кувшинова**, В.А. Бурмистров**

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ – ГИДРОФИЛЬНЫЙ ПОЛИМЕР В ПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

(*Пермский научно-исследовательский институт полимерных материалов,

**Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: sofya.kuv@yandex.ru

Методом ротационной вискозиметрии исследованы реологические свойства растворов диацетата целлюлозы в присутствии хитозана и оксипропилцеллюлозы в бинарном растворителе уксусная кислота – вода. Показана близость данных систем к ньютоновским жидкостям. Установлен активационный механизм течения растворов диацетат целлюлозы – гидрофильный полимер в смешанном растворителе уксусная кислота – вода различного состава, рассчитаны термодинамические параметры вязкого течения. Выявлено влияние воды и полимерных добавок на реологию растворов диацетата целлюлозы.

Ключевые слова: диацетат целлюлозы, хитозан, оксипропилцеллюлоза, реология, динамическая вязкость, энтропия активации вязкого течения

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мембранные технологии являются одним из перспективных направлений химической индустрии, во многом обеспечивающим опережающее инновационное развитие высокотехнологичных отраслей науки и техники [1-3]. Синтетические мембранные широко используются для решения как разнообразных экологических задач (водоподготовка [4-6], утилизация газовых выбросов [7], рекреация зараженных радиоактивных территорий [8] и др.), так и актуальных проблем здравоохранения (диализ крови, плазмофорез и др. [9]).

Перспективными полимерами для изготовления мембран вследствие доступности, легкости обработки и оптимального соотношения свойства – цена являются органические эфиры целлюлозы. Наиболее селективным полимером для гиперфильтрационных и асимметричных мембран, открывших современную эру развития мембранных технологий, следует признать диацетат целлюлозы [10]. Варьировать гидрофильность полимера в достаточно широких пределах позволяет либо изменение степени замещения эфира, либо модификация основной полимерной матрицы гидрофильными полимерными добавками.

Самым распространенным способом формирования тонких полимерных пленок является метод сухого формования, заключающийся в нанесении раствора на твердую подложку с последующим испарением растворителя. Для таких диффузионных мембран характерен значительный вклад эстафетного механизма в перенос ионов, что обеспечивает высокую селективность. Однако

основной трудностью при формировании мембран из смесей полимеров является их ограниченная совместимость, приводящая к агрегации и расслоению фаз.

Одним из наиболее информативных методов анализа фазового состояния и совместимости полимеров является реология их растворов, играющая кроме всего прочего и важную технологическую роль, обусловленную принципиальной важностью реологических параметров при формировании изделий из растворов. Исходя из этого, целью настоящей работы явилось исследование реологии растворов диацетата целлюлозы в присутствии гидрофильных полимеров – хитозана и оксипропилцеллюлозы в смеси уксусная кислота – вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного полимера использовали диацетат целлюлозы (ДАЦ) («Rhône-poulenc»). Содержание низкомолекулярной фракции составляет 1,22%, ацетильное число – 54,08%, свободная кислотность – 0,006%, молекулярная масса – 25,5 тыс., цветность – 0,66, плотность – 1,3 г/см³, удельная теплоемкость – 1500-1800 Дж/(кгК), коэффициент теплопроводности – 0,013-0,026 Вт/(мК), верхний предел рабочих температур – 60-80 °C.

В качестве модификаторов использовали хитозан (ХТЗ) и оксипропилцеллюлозу (ОПЦ).

ХТЗ («Aldrich») представляет собой белые хлопья с допустимым розовым, желтым или кремовым оттенком. Степень деацетилирования 75-85%. Вязкость 1% раствора с молекулярной массой 105 тыс. в 1% уксусной кислоте при T=298,15 K составляет 200 сПз.

ОПЦ («Aldrich») представляет собой аморфное вещество белого цвета в виде порошка, плотность – 1,100 г/см³, степень связанного пропиленоксида 32-40%, насыпная масса 0,5 г/см³, температура размягчения 130 °С, температура плавления 160 – 190 °С, выше 250 °С обугливается. Вязкость 2% раствора с молекулярной массой 370 тыс. в воде при Т=298,15 К составляет 180 сПз.

Ледяную уксусную кислоту очищали кипячением с обратным холодильником в присутствии KMnO₄ (2-5 вес.%). Перегонку кислоты осуществляли над фосфорным ангидридом для обезвоживания.

Исследование реологических параметров растворов полимеров проводили с помощью ротационного вискозиметра RVDV-II⁺ (Brookfield). Принцип работы вискозиметра основан на вращении специального измерительного шпинделя, погруженного в тестируемый раствор, под действием калиброванной спиральной пружины. Вязкое трение раствора о шпиндель определяется по закручиванию приводной пружины, которое измеряется датчиком угла вращения.

Полимерный раствор помещали в контейнер вискозиметра и после предварительного терmostатирования проводили измерения динамической вязкости, напряжения и скорости сдвига в ряду возможных значений скоростей вращения в температурном интервале от 298,15±0,1 К до 313,15±0,1 К. Воспроизводимость измерения вязкости составляла ±0,2%.

На основании полученных экспериментальных данных были построены кривые течения: зависимости вязкости раствора от скорости сдвига $\eta=f(\gamma)$ и напряжения сдвига от скорости сдвига $\sigma=f(\gamma)$, вид которых позволил судить о характере течения исследуемых растворов. Прямолинейный характер логарифмической зависимости вязкости раствора от обратной температуры $\ln(\eta)=f(T^{-1})$, приведенной к нулевой скорости сдвига, с коэффициентом линейной корреляции $R^2>0,999$ и указывающий на применимость уравнения Френкеля – Эйринга (1) для описания этих зависимостей, использован для расчета параметров активации вязкого течения исследуемых растворов.

$$\eta = Ae^{\Delta G_{BT}^{\#} / RT}, \quad (1)$$

где $G^{\#}_{BT}$ – свободная энергия активации процесса вязкого течения.

Согласно температурной зависимости Френкеля – Эйринга, записанной в логарифмической форме (2),

$$\ln \eta = \ln 10^{-4} - \frac{\Delta S_{BT}^{\#}}{R} + \frac{\Delta H_{BT}^{\#}}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (2)$$

Тангенс угла наклона прямой использовали для определения значения теплоты активации вязкого течения ($\Delta H_{BT}^{\#}$), а значение свободного члена уравнения, соответственно, для определения значения энтропии активации вязкого течения ($\Delta S_{BT}^{\#}$). По рассчитанным значениям энтропии и теплоты активации вязкого течения определили свободную энергию активации процесса вязкого течения ($\Delta G_{BT}^{\#}$) по закону Гиббса – Гельмгольца при соответствующих исследуемых температурах [11]:

$$\Delta G_{BT}^{\#} = \Delta H_{BT}^{\#} - T\Delta S_{BT}^{\#} \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимым условием формирования максимально гомогенных полимерных структур способом сухого формования является использование термодинамически хорошего растворителя, приводящего к распаду надмолекулярных структур, в том числе кристаллических, в растворе данного полимера, служащего основой будущей полимерной матрицы. Кроме того, этот растворитель должен хорошо растворять модифицирующие добавки. В связи с этим, в качестве основного термодинамически хорошего растворителя была выбрана ледяная уксусная кислота (УК).

Одним из эффективных способов регулирования свойств растворов, используемых для формования мембран, является введение низкомолекулярных жидкостей, изменяющих термодинамическое сродство растворителя к полимеру (например, осадителя). Среди таких жидкостей в нашем случае особое место занимает вода вследствие ее доступности и неограниченной смешиваемости с УК, как основным растворителем. Немаловажен также и технологический аспект использования воды, заключающийся в том, что конечной стадией в производстве ацетатов целлюлозы является высокоэнергоемкая и длительная сушка полимерного продукта. Исключение этой стадии с естественным учетом остаточной влажности ацетата целлюлозы может быть рассмотрено как один из эффективных приемов формования ацетилцеллюлозных мембран. Кроме того, введение воды в формующий раствор может способствовать совмещению ДАЦ с гидрофильными полимерными модификаторами, такими как ОПЦ и ХТЗ.

Экспериментально показано, что замена 0,5% ДАЦ оксипропилцеллюлозой не изменяет характер течения растворов (рис. 1), отмеченного слабым отклонением от ньютоновского режима. Модификация ОПЦ не изменяет особенностей влияния воды на вязкость растворов (рис. 2). Так, зависимости $\eta = f(C_{воды})$ остаются экстремальными, а максимумы на этих зависимостях становятся менее выраженными с увеличением температуры.

Введение в эту систему ОПЦ лишь сдвигает максимум в сторону меньших концентраций воды, что, по-видимому, связано с более высокой гидрофильтностью полимерной добавки по сравнению с основным высокомолекулярным компонентом раствора – ДАЦ.

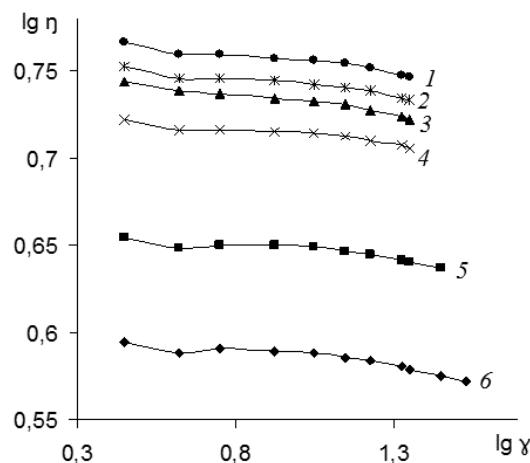


Рис. 1. Логарифмические зависимости вязкости от скорости сдвига растворов диацетат целлюлозы – оксипропилцеллюлоза в смеси уксусная кислота – вода при $T=298,15\text{ K}$, содержание воды: 1 – 0%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%; 5 – 20%; 6 – 25%

Fig. 1. Logarithmic dependences of viscosity vs. shear rate for the system of cellulose diacetate – oxypropyl cellulose in a mixture of acetic acid and water at $T=298.15\text{ K}$, water content: 1 – 0%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%; 5 – 20%; 6 – 25%

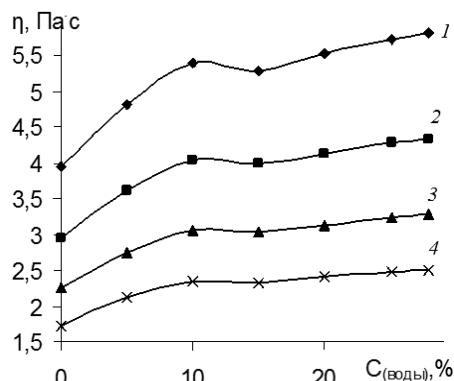


Рис. 2. Зависимости вязкости растворов диацетат целлюлозы – оксипропилцеллюлоза в смеси уксусная кислота – вода от содержания воды. 1 – 298 K, 2 – 303 K, 3 – 308 K, 4 – 313 K

Fig. 2. Dependences of solutions viscosity of cellulose diacetate – oxypropyl cellulose in a mixture of acetic acid and water vs. water content at various temperatures. 1 – 298.15 K, 2 – 303 K, 3 – 308 K, 4 – 313 K

Эти отличия наблюдаются и при анализе влияния воды на активационные параметры вязкого течения (табл. 1). Неоднозначное изменение энталпии активации с увеличением содержания воды может быть обусловлено двояким влиянием последней как термодинамически плохого растворителя ДАЦ и термодинамически хорошего для ОПЦ.

В целом можно заключить, что модификация раствора ДАЦ в смесях УК-вода гидрофильт-

ным простым эфиром целлюлозы не вызывает расслаивания системы и не приводит к существенным изменениям реологических параметров формовочных растворов и может рассматриваться как приемлемый способ регулирования гидрофильтности мембран на основе ДАЦ.

Таблица 1

Активационные параметры течения растворов диацетат целлюлозы – оксипропилцеллюлоза (0,5% масс.) в смеси уксусная кислота – вода при $T=298,15\text{ K}$

Table 1. Flow activation parameters of cellulose diacetate – oxypropyl cellulose (0.5% weight) solutions in acetic acid – water mixture at $T=298.15\text{ K}$

Содержание воды, %	$\Delta G^{\neq}_{BT}, \text{кДж/моль}$	$\Delta H^{\neq}_{BT}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S^{\neq}_{BT}, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$
0	26,04	43,05	57,1
5	26,71	42,44	52,8
10	27,00	43,03	53,9
15	26,93	42,34	51,7
20	27,05	42,69	52,5
25	27,12	43,03	53,4

Введение ХТЗ в растворы ДАЦ в отличие от ОПЦ приводит к значительному загущению растворов и существенным отклонениям режима течения от ньютоновского (рис. 3, 4). Кроме этого, в зависимости от содержания ХТЗ в растворе введение воды усложняет характер изменения активационных параметров вязкого течения (табл. 2).

Подобное реологическое поведение растворов ДАЦ и ХТЗ, по-видимому, связано с отличием последнего от исследованных ранее сложного (ДАЦ) и простого (ОПЦ) эфиров целлюлозы. Это отличие заключается в существенном электродонорном характере макромолекул ХТЗ, свя-

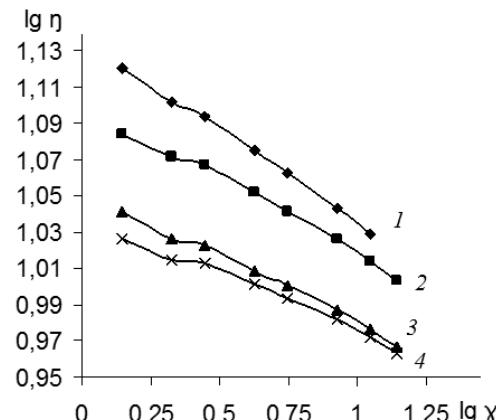


Рис. 3. Логарифмические зависимости вязкости от скорости сдвига растворов диацетат целлюлозы – хитозан (2% масс.) в смеси уксусная кислота – вода при $T=298,15\text{ K}$, содержание воды: 1 – 10%; 2 – 15%; 3 – 20%; 4 – 25%

Fig. 3. Logarithmic dependences of viscosity vs. shear rate for the system of cellulose diacetate – chitosan (2% weight) in a mixture of acetic acid and water at $T=298.15\text{ K}$, water compositions: 1 – 10%; 2 – 15%; 3 – 20%; 4 – 25%

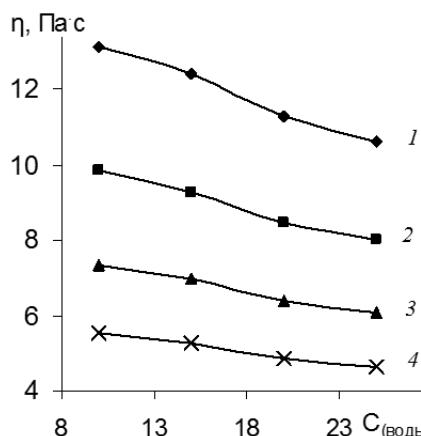


Рис. 4. Зависимости вязкости растворов диацетат целлюлозы – хитозан (2% масс.) в смеси уксусная кислота – вода от содержания воды. 1 – 298 К, 2 – 303 К, 3 – 308 К, 4 – 313 К
 Fig. 4. Dependences of the viscosity of cellulose diacetate – chitosan (2% weight) in a mixture of acetic acid and water vs. water content at various temperatures. 1 – 298 K, 2 – 303 K, 3 – 308 K, 4 – 313 K

Таблица 2

Активационные параметры течения растворов диацетат целлюлозы – хитозан в смеси уксусная кислота – вода Т=298,15 К

Table 2. Flow activation parameters of cellulose diacetate – chitosan (0.5% weight) solutions in acetic acid – water mixture at T=298.15 K

Содержание воды, %	ΔG^\ddagger_{BT} , кДж/моль	ΔH^\ddagger_{BT} , кДж/моль	ΔS^\ddagger_{BT} , Дж/моль·К
ДАЦ (9,5% масс.) – ХТЗ (0,5% масс.)			
5	27,70	43,32	52,4
10	27,80	42,82	50,4
15	27,49	42,72	51,1
20	27,61	42,27	49,2
25	27,69	42,26	48,9
ДАЦ (9% масс.) – ХТЗ (1% масс.)			
5	28,10	44,94	56,5
10	28,25	43,54	51,3
15	28,13	43,27	50,8
20	27,97	42,87	50,0
25	27,88	43,47	52,3
ДАЦ (8,5% масс.) – ХТЗ (1,5% масс.)			
10	28,85	45,87	57,1
15	28,87	44,90	53,8
20	28,52	43,45	50,1
25	28,24	42,63	48,3
ДАЦ (8% масс.) – ХТЗ (2% масс.)			
10	29,21	44,91	52,7
15	29,03	44,38	51,5
20	28,81	43,53	49,4
25	28,67	42,82	47,5

занном с наличием большого числа аминогрупп, в отличие от преимущественно протонодонорных гидроксильных заместителей ДАЦ и ОПЦ. В то же время, присутствие в растворе полимерных компонентов преимущественно протонодонорного и протоноакцепторного характера предопреде-

ляет возможность образования сильных межмолекулярных водородных связей $-\text{OH}\cdots\text{H}_2\text{N}-$, несмотря на кислотный характер основного растворителя, конкурирующего с ДАЦ за электродонорные аминогруппы ХТЗ: $\text{CH}_3\text{COOH}\cdots\text{H}_2\text{N}-$. Стабилизации межцепенных Н-комплексов ДАЦ – ХТЗ способствует их геометрическая комплементарность, обусловленная строгим соответствием взаимодействующих групп:

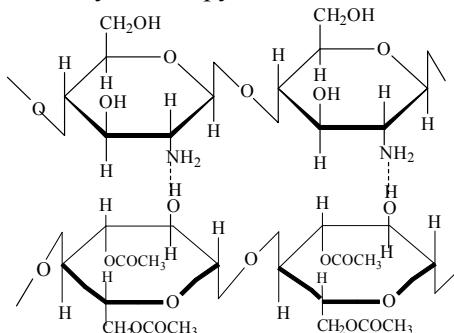


Таблица 3

Вязкость растворов на основе диацетата целлюлозы в смеси уксусная кислота – вода при Т=298,15 К

Table 3. Solution viscosities on the basis of cellulose diacetate in acetic acid – water mixture at T=298.15 K

С (воды), %	η , Па·с		
	ДАЦ	ДАЦ(9,5% масс.)-ОПЦ(0,5% масс.)	ДАЦ(9,5% масс.)-ХТЗ(0,5% масс.)
0	3,597	3,938	-
5	4,270	4,800	7,221
10	4,772	5,396	7,514
15	5,045	5,284	6,621
20	5,328	5,515	6,943
25	5,667	5,713	7,098

Анализируя влияние природы гидрофильного полимерного модификатора на вязкость раствора ДАЦ (табл. 3) можно заключить, что загущающее влияние добавки обусловлено специфическим межцепенным взаимодействием. При этом образование относительно слабых Н-комплексов в системе ДАЦ – ОПЦ сопровождается незначительным (~10% при 298 К) повышением вязкости, тогда как существенно более интенсивное Н-связывание типа $-\text{OH}\cdots\text{H}_2\text{N}-$ в системе ДАЦ – ХТЗ приводит к сильному загущению (~70% при 298 К) системы. Следует отметить, что повышение температуры в обоих случаях (ОПЦ и ХТЗ) дестабилизирует интерполимерные Н-комpleксы и нивелирует действие гидрофильной добавки (табл. 3).

В то же время увеличение содержания воды в этих системах действует по-разному. Если в системе ДАЦ-ОПЦ-УК-вода концентрация последней слабо влияет на реологические параметры, что связано с различным сродством воды к ДАЦ и ОПЦ, то в случае систем, содержащих

ДАЦ и ХТЗ (табл. 4), введение воды способствует нивелированию загущающего воздействия ХТЗ на растворы ДАЦ.

Таблица 4
Вязкость растворов диацетат целлюлозы – хитозан в смеси уксусная кислота – вода при Т=298,15 К
Table 4. Solution viscosities of cellulose diacetate – chitosan in acetic acid – water mixture at T= 298.15 K

C (воды, % mass.)	η , Па·с			
	ХТЗ (0,5% mass.)	ХТЗ (1% mass.)	ХТЗ (1,5% mass.)	ХТЗ (2% mass.)
5	7,221	8,475	-	-
10	7,514	9,013	11,430	13,149
15	6,621	8,604	11,444	12,407
20	6,943	8,095	9,938	11,288

На наш взгляд, это связано с увеличением полярности среды и повышением кислотности уксусной кислоты, что неизбежно должно приводить к росту ее специфической сольватирующей способности по отношению к аминогруппам ХТЗ, ослаблению межцепочного взаимодействия последнего с ДАЦ и снижению загущающего воздействия.

В то же самое время, реологические исследования показали, что модификация ХТЗ растворов ДАЦ в УК в присутствии воды обеспечивает значительное повышение их вязкости без нарушения термодинамической устойчивости. Образование интерполимерных Н-комплексов ДАЦ-ХТЗ может явиться полезным инструментом регулирования надмолекулярной структуры и транспортных свойств диффузионных мембран.

ВЫВОДЫ

Проведена оценка влияния растворителей различной природы и гидрофильных полимерных модификаторов на реологию растворов диацетата целлюлозы (ДАЦ). В результате анализа реограмм и активационных параметров показано, что уро-

вень вязкости и аномальный характер течения растворов смесей полимеров определяется интенсивностью специфических межцепочных взаимодействий, эффективными регуляторами которых являются наличие воды и температура.

Полученные экспериментальные данные по реологии растворов ДАЦ, модифицированных гидрофильными полимерами, могут стать полезными для практической реализации получения мембран методом сухого формования.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shao P., Huang R.Y.M. // Membr. Sci. 2007. N 2. P. 162-179.
2. Deratani A., Li Ch.-L., Wang Da-M., Lai J.-Y. // Ann. Chim. Sci. Mater. 2007. N 2. P. 107-118.
3. Snyder M.A., Tsapatsis M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. N 40. P. 7560-7573.
4. Das Ch., DasGupta S., De S. // Desalination. 2007. N 1-3. P. 160-173.
5. Kimura K., Hara H., Watanabe Y. // Environ. Sci. Technol. 2007. N 10. P. 3708-3714.
6. Kocadagistan E., Topcu N. // Desalination. 2007. N 1-3. P. 367-376.
7. Esteves A.C., Mota Jose P.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. N 17. P. 5723-5733.
8. Le W., Le Ch., Zhao J.M., Cornett R.J. // Anal. Chim. Acta. 2007. N 1. P. 106-113.
9. Яворская Е.С. // Мембранные технологии. 2006. № 4. С. 40-47; Яворская Е.С. // Membrany. 2006. N 4. P. 40-47 (in Russian).
10. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембранны. М.: Химия. 1991. 336 с.; Kesting R.E. Synthetic polymer membranes. M.: Khimiya. 1991. 336 p. (in Russian).
11. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия. 1978. 544 с.; Tager A.A. Physical chemistry of polymers. M.: Khimiya. 1978. 544 p. (in Russian).

НИИ Макрогетероциклических соединений ИГХТУ

И.А. Кузьмина*, Т.Р. Усачева*, К.А. Ситникова*, Н.В. Белова*, В.А. Шарин**

СОЛЬВАТАЦИЯ ПИРИДИНА, 2,2'-ДИПИРИДИЛА И ПИПЕРИДИНА В МЕТАНОЛЕ И АЦЕТОНИТРИЛЕ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

e-mail: oxt@isuct.ru, oxt703@isuct.ru

Посредством квантово-химических расчетов исследованы геометрические параметры молекул py, 2,2'-dipy и ppd, изучено распределение электронной плотности в молекулах аминов в свободном и сольватированном состоянии, получены величины энタルпий их сольватации в MeOH и AN. Проведен сравнительный анализ результатов с данными по энталпиям переноса аминов из метанола в смешанные растворители MeOH-AN, полученными калориметрическим методом. Установлено, что изменения в энергетике сольватации аминов при смене состава растворителя MeOH→AN зависят, преимущественно, от изменений в сольватном состоянии их реакционных центров.

Ключевые слова: метанол, ацетонитрил, пиридин, 2,2'-дипиридилил, пиперидин, сольватация

Реакции комплексообразования, протекающие в жидкой фазе, сопровождаются сольватационными процессами как реагентов, так и продуктов [1]. Поэтому понимание факторов, определяющих устойчивость образующихся комплексов и энергетику реакций их образования, невозможно без изучения влияния растворителя на сольвацию реагирующих и образующихся частиц. В свою очередь, изменения в сольватном состоянии молекул зависят от изменений в сольватном состоянии их отдельных атомов, функциональных групп и реакционных центров при смене состава растворителя.

Одним из прямых экспериментальных методов, позволяющих получить информацию об энергетике межчастичных взаимодействий в растворе, является калориметрический метод. Однако калориметрия не дает возможности выделить из суммарного эффекта энергетические изменения, обусловленные различной сольватацией отдельных фрагментов молекул. Интенсивное развитие новых расчетных методов, таких как квантово-химическое компьютерное моделирование, дает возможность дополнить калориметрический эксперимент данными о различиях в структуре молекул в газовой фазе и в среде растворителя, обусловленных сольватацией. Установление изменений пространственного и электронного строения молекул в результате переноса из свободного состояния в растворитель позволит выявить причины изменения их реакционной способности.

В связи с этим, в настоящей работе методами квантовой химии выполнен расчет длин связей между атомами в молекулах пиридина, 2,2'-

дипиридила и пиперидина, величин зарядов на атомах в молекулах аминов в свободном и сольватированном состоянии, а также энталпий их сольватации в метаноле и ацетонитриле. Проведен сравнительный анализ результатов с данными по энталпиям переноса аминов из метанола в смешанные растворители метанол-ацетонитрил, полученными калориметрическим методом.

ДЕТАЛИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты выполнялись с использованием пакета программ GAUSSIAN 03 [2]. Расчеты выполнены с использованием теории функционала электронной плотности в варианте B3LYP [3-5]. Во всех расчетах использовались базисы 6-31G(d,p): базис 6-31G [6, 7], дополненный поляризационными функциями [8]. Изучение распределения электронной плотности в молекулах выполнено с помощью анализа натуральных орбиталей в рамках программы NBO 3.1 [9], входящей в состав программного комплекса GAUSSIAN 03. Визуализация полученных структур выполнена с помощью программы ChemCraft [10]. Изучение строения молекул в сольватированном состоянии, а также определение энталпий сольватации выполнено в рамках модели реактивного поля PCM [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в результате оптимизации геометрические параметры молекул пиридина, 2,2'-дипиридила и пиперидина в газовой фазе и в растворах, а также заряды на атомах приведены в табл. 1-3. Структуры молекул аминов представлены на рис. 1.

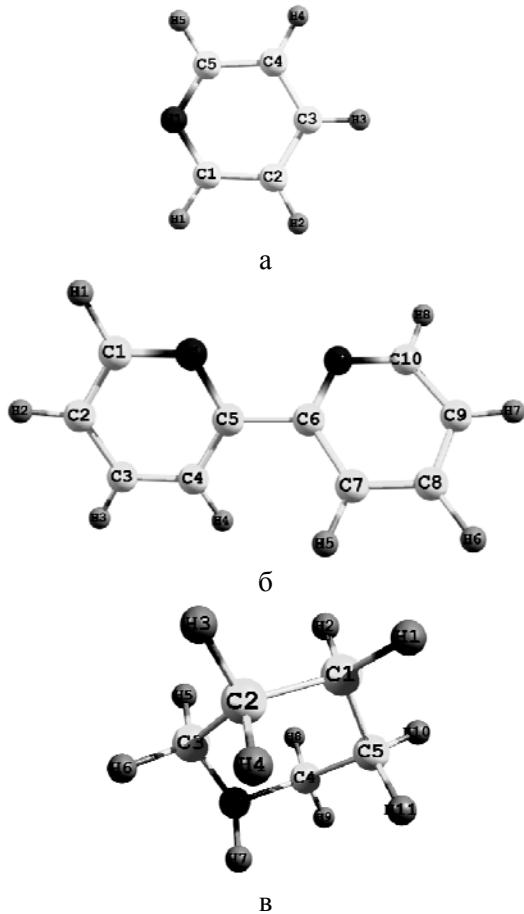


Рис. 1. Структуры молекул пиридин (а), 2,2'-дипиридила (б) и пиперидина (в)

Fig. 1. Structures of pyridine (a), 2,2'-dipyridyl (б) and piperidine (в) molecules

Как следует из табл. 1-3 переход молекул пиридин, 2,2'-дипиридила и пиперидина из свободного состояния в метанол или ацетонитрил приводит к заметному увеличению длин связей между атомами азота и углерода, что, вероятно, будет благоприятствовать взаимодействию между

реакционными центрами растворителей и растворенных веществ. Длины связей между остальными атомами в молекулах сольватированных ру, 2,2'-dipy и ppd и в молекулах аминов в свободном состоянии существенно не отличаются друг от друга.

Анализ зарядов на атомах в молекулах ру, 2,2'-dipy и ppd в свободном состоянии, метаноле и ацетонитриле показывает (табл. 1-3), что максимальный отрицательный заряд сосредоточен на атомах азота аминов, причем величина отрицательного заряда на атоме азота пиперидина значительно выше, чем на реакционных центрах пиридина и 2,2'-дипиридила. Это, в свою очередь, определяет сильно выраженные основные свойства алифатического амина. Менее выраженные основные свойства ароматических аминов обусловлены способностью бензольных колец экранировать донорные атомы азота в молекулах ру и 2,2'-dipy, в результате чего электроотрицательность на них снижается.

Заряды на всех атомах углерода пиперидина отрицательные. В случае ароматических аминов заряды на атомах углерода, непосредственно связанных с реакционными центрами – положительные, на остальных атомах углерода – отрицательные.

Переход молекул аминов из газовой фазы в среду метанола или ацетонитрила приводит к росту зарядов на атомах азота и атомах углерода, не связанных с ними. Величины отрицательных зарядов на атомах углерода, связанных с реакционными центрами, снижаются. Однако, для всех атомов величина роста (снижения) зарядов на них существенным образом не зависит от типа растворителя.

Таблица 1

Величины межъядерных расстояний и заряды на атомах в молекуле пиридина
Table 1. The values of inter atomic distances and atom charges in pyridine molecule

	R _c , Å				q, ē (по Миллекену)		
	в газовой фазе	в MeOH	в AN		в газовой фазе	в MeOH	в AN
C1-H1	1,089	1,089	1,089	N1	-0,358	-0,430	-0,430
C2-H2	1,086	1,085	1,085	C1	0,058	0,094	0,094
C3-H3	1,087	1,086	1,086	C2	-0,089	-0,093	-0,093
C4-H4	1,086	1,085	1,085	C3	-0,057	-0,058	-0,058
C5-H5	1,089	1,088	1,089	C4	-0,089	-0,093	-0,093
N1-C1	1,339	1,343	1,342	C5	0,058	0,094	0,094
C1=C2	1,396	1,396	1,395	H1	0,099	0,100	0,100
C2-C3	1,395	1,395	1,395	H2	0,090	0,093	0,093
C3=C4	1,395	1,395	1,395	H3	0,098	0,100	0,100
C4-C5	1,396	1,396	1,395	H4	0,090	0,093	0,093
C5=N1	1,339	1,343	1,342	H5	0,099	0,100	0,100

Таблица 2

Величины межъядерных расстояний и заряды на атомах в молекуле 2,2'-дипиридила
Table 2. The values of inter atomic distances and atom charges in 2,2'-dipyridyl molecule

	R _e , Å				q, ē (по Миллекену)		
	в газовой фазе	в MeOH	в AN		в газовой фазе	в MeOH	в AN
C1-H1	1,089	1,089	1,089	N1	-0,359	-0,453	-0,453
C2-H2	1,085	1,085	1,085	C1	0,057	0,097	0,097
C3-H3	1,086	1,086	1,086	C2	-0,091	-0,095	-0,096
C4-H4	1,085	1,084	1,084	C3	-0,058	-0,062	-0,062
C7-H5	1,085	1,084	1,084	C4	-0,097	-0,101	-0,101
C8-H6	1,086	1,086	1,086	C5	0,176	0,233	0,233
C9-H7	1,085	1,085	1,085	C6	0,176	0,233	0,233
C10-H8	1,089	1,089	1,089	C7	-0,097	-0,101	-0,101
N1-C1	1,335	1,338	1,338	C8	-0,058	-0,062	-0,062
C1=C2	1,397	1,395	1,396	C9	-0,092	-0,095	-0,097
C2-C3	1,393	1,394	1,394	C10	0,057	0,097	0,097
C3=C4	1,393	1,393	1,393	N2	-0,359	-0,453	-0,453
C4-C5	1,404	1,403	1,403	H1	0,095	0,099	0,099
C5=N1	1,344	1,347	1,347	H2	0,091	0,093	0,093
C5-C6	1,494	1,494	1,494	H3	0,095	0,098	0,098
C6-N2	1,344	1,347	1,347	H4	0,091	0,091	0,092
N2=C10	1,335	1,338	1,338	H5	0,091	0,091	0,092
C10-C9	1,397	1,396	1,396	H6	0,095	0,098	0,098
C9=C8	1,393	1,394	1,394	H7	0,091	0,093	0,093
C8-C7	1,393	1,393	1,393	H8	0,095	0,099	0,099
C7=C6	1,404	1,403	1,403				

Таблица 3

Величины межъядерных расстояний и заряды на атомах в молекуле пиперидина
Table 3. The values of inter atomic distances and atom charges in piperidine molecule

	R _e , Å				q, ē (по Миллекену)		
	в газовой фазе	в MeOH	в AN		в газовой фазе	в MeOH	в AN
C1-H1	1,096	1,097	1,097	C1	-0,170	-0,175	-0,176
C1-H2	1,099	1,099	1,099	C2	-0,171	-0,180	-0,180
C2-H3	1,098	1,098	1,098	C3	-0,062	-0,059	-0,059
C2-H4	1,099	1,099	1,099	N1	-0,466	-0,478	-0,479
C3-H5	1,099	1,099	1,099	C4	-0,062	-0,059	-0,059
C3-H6	1,096	1,096	1,096	C5	-0,171	-0,180	-0,180
N1-H7	1,019	1,021	1,021	H1	0,086	0,089	0,089
C4-H8	1,099	1,099	1,099	H2	0,087	0,091	0,090
C4-H9	1,096	1,096	1,096	H3	0,083	0,087	0,087
C5-H10	1,098	1,098	1,098	H4	0,081	0,084	0,084
C5-H11	1,099	1,099	1,099	H5	0,095	0,098	0,098
C1-C2	1,537	1,535	1,536	H6	0,091	0,094	0,094
C2-C3	1,539	1,536	1,537	H7	0,227	0,225	0,225
C3-N1	1,467	1,473	1,472	H8	0,095	0,098	0,098
N1-C4	1,467	1,473	1,472	H9	0,091	0,094	0,094
C4-C5	1,539	1,536	1,537	H10	0,083	0,087	0,087
C5-C1	1,537	1,536	1,536	H11	0,081	0,084	0,084

Заряды на атомах водорода сольватированных аминов более положительные по сравнению с таковыми в газовой фазе, за исключением заряда на атоме водорода в молекуле пипериди-

на, непосредственно связанного с реакционным центром. Изменение величин зарядов на атомах водорода практически не зависит от типа растворителя.

Ранее калориметрическим методом нами были определены величины изменения энталпий сольватации пиридина, 2,2'-дипиридила и пиперидина при их переносе из метанола в смешанные растворители метанол-ацетонитрил [12-14]. Зависимости $\Delta_{tr}H^0(\text{py(dipy; ppd})=f(\chi_{AN})$ представлены на рис. 2. Как следует из рисунка, повышение концентрации ацетонитрила в бинарной смеси приводит к существенному повышению эндотермичности сольватации пиперидина. Изменение в энергетике сольватации ароматических аминов при смене состава растворителя MeOH → AN незначительно.

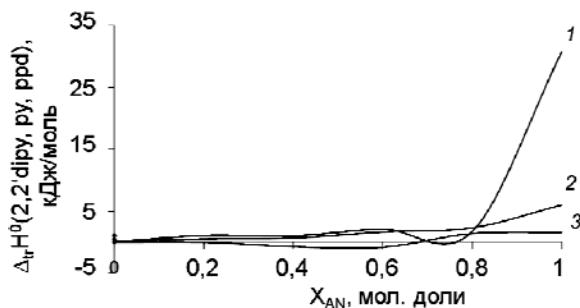


Рис. 2. Энталпии переноса пиперидина (1) [14], пиридина (2) [12] и 2,2'-дипиридила (3) [13] из метанола в его смеси с ацетонитрилом

Fig. 2. Transfer enthalpies of piperidine (1) [14], pyridine (2) [12], and 2,2'-dipyridyl (3) [13] from methanol to methanol-acetonitrile mixture solvents

Известно, что изменения в энергетике сольватации растворенных веществ зависят от изменений в сольватном состоянии отдельных атомов или функциональных групп в их молекулах при смене состава растворителя. Выделим следующие вклады в энергию сольватации ароматических аминов (ру и dipy) – вклад от сольватации атомов азота аминогрупп, атомов водорода CH-групп и π-электронной ароматической системы. Для алифатического амина (ppd) вместо сольватационного вклада π-сопряжения необходимо учитывать вклад от сольватации атома водорода аминогруппы. Во всех случаях необходимо также учитывать энергию на реорганизацию структуры растворителя, необходимую для образования полости, в которую, в дальнейшем, помещается растворенная молекула. Сольватация реакционных центров в молекулах ру, 2,2'-dipy и ppd, а также протона аминогруппы пиперидина молекулами смешанного растворителя должна осуществляться, преимущественно, по донорно-акцепторному механизму (азот предоставляет электронную пару, исполняя роль донора, а протон выступает в качестве акцептора электронов), а сольватация углеводородного радикала, в основном, за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Метанол и ацетонитрил – растворители достаточно близкие по своим физическим характеристикам ($\epsilon_{(\text{MeOH})}=32,7 \approx \epsilon_{(\text{AN})}=35,95$; $\mu_{(\text{MeOH})}=-5,68 \text{ D} \approx \mu_{(\text{AN})}=3,97 \text{ D}$ [15]). В связи с этим, можно предположить, что изменения в сольватном состоянии атомов водорода CH-групп в молекулах ру и 2,2'-dipy, а также атомов водорода CH₂-групп и протона аминогруппы в молекуле ppd при смене состава растворителя MeOH → AN незначительны и не будут оказывать существенного влияния на изменение общей энергетики сольватации молекул. Это предположение не противоречит результатам расчетов, приведенных выше: величины зарядов на атомах углерода и водорода в молекулах сольвированных аминов примерно одинаковые и в метаноле и в ацетонитриле (табл. 1-3).

Сольватация реакционных центров (атомов азота) должна ухудшаться при переходе от амфотерного MeOH к основному AN. Вероятно, сольватация ароматических колец молекул ру и 2,2'-dipy имеет противоположную тенденцию, т.е. замена MeOH на AN должна приводить к усилению сольватации бензольных колец за счет сил Ван-дер-Ваальса при росте основности растворителя. Незначительные изменения $\Delta_{tr}H^0(\text{py})$ и $\Delta_{tr}H^0(2,2'\text{-dipy})$ (рис. 2) могут свидетельствовать о практически полной компенсации этих вкладов с незначительным преимуществом от вклада атома азота.

Различие в структуре молекул аминов, обусловленное наличием (ру и 2,2'-dipy) и отсутствием (ppd) π-сопряжения, вероятно, объясняет резкий рост эндотермичности сольватации ppd при переходе от MeOH к AN, поскольку определяется преимущественно десольватацией атома азота, не компенсированной сольватационными вкладами других атомов в молекуле.

Повышение содержания ацетонитрила в бинарной смеси приводит к значительному снижению кислотных свойств смешанного растворителя ($A\text{Ч}_{\text{MeOH}}=41,3$; $A\text{Ч}_{\text{AN}}=19,3$ [15]). В связи с этим можно полагать, что рост эндотермичности сольватации ppd при замене метанола на ацетонитрил преимущественно обусловлен снижением энергии донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами AN и атомами азота ppd. Кроме того, в AN наблюдается значительное уменьшение длины связи N-C в молекуле ppd по сравнению с MeOH, что не отмечено для связей N-C в молекулах ароматических аминов. Это может являться подтверждением значительных энергетических изменений, вызванных пересольватацией ppd в AN.

Представляет интерес сопоставить значения энталпий переноса пиперидина, пиридина и

2,2'-дипиридила из метанола в ацетонитрил, полученных из калориметрических измерений и учитывающих как универсальные, так и специфические типы взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества, с величинами $\Delta_{tr}H$ аминов, полученными из квантово-химических расчетов с использованием модели самосогласованного реактивного поля, которая учитывает только универсальную составляющую сольватации (табл. 4). Согласно данной модели свободная энергия сольватации растворенной молекулы представляет собой сумму следующих вкладов: энергию реорганизации растворителя, необходимую для образования полости, в которой помещается растворенная молекула; дисперсионную составляющую энергии взаимодействия, основу которой составляет Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие растворитель – растворенное вещество и энергию электростатического взаимодействия между собственными зарядами растворенного соединения и индуцированными зарядами в растворителе. Вследствие этого, рассчитанные по этой модели значения $\Delta_{solv}H$ соответствующих аминов в MeOH и AN практически не зависят от природы растворителя. Значительное различие в экспериментальной и расчетной величине $\Delta_{tr}H(ppd)$ подтверждает сделанный в работе вывод о том, что изменение в энергетике сольватации ppd при переходе от MeOH к AN, происходит, в основном, за счет специфической сольватации, которую не учитывает модель самосогласованного реактивного поля.

Таблица 4

Энталпии сольватации ($\Delta_{solv}H$) py, 2,2'-дип и ppd в метаноле и ацетонитриле и энталпии переноса

аминов из MeOH в AN ($\Delta_{tr}H_{MeOH \rightarrow AN}$)

Table 4. Solvation enthalpies ($\Delta_{solv}H$) of py, 2,2'-dipy and ppd in methanol and acetonitrile and transfer enthalpy of amines from MeOH to AN ($\Delta_{tr}H_{MeOH \rightarrow AN}$)

Амины	Растворители	$\Delta_{solv}H$, кДж/моль	$\Delta_{tr}H_{MeOH \rightarrow AN}$, кДж/моль
пиридин	MeOH	-25,50	-0.12*
	AN	-25,62	5.94 [3] **
2,2'-дипиридин	MeOH	-56,64	-0.42*
	AN	-57,06	1.6 [4] **
пиперидин	MeOH	-17,26	0.04*
	AN	-17,22	30.64 [5] **

Примечание: *получено из квантово-химических расчетов, ** получено из калориметрических данных

Note: * obtained from quantum-chemical calculations,
** obtained from calorimetric data

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра общей химической технологии,
кафедра физики

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации №2293.

ЛИТЕРАТУРА

- Крестов Г.А., Березин Б.Д. Основные понятия современной химии. Л.: Химия. 1986. 102 с.;
Krestov G.A., Berezin B.D. Basic concepts of modern chemistry. L.: Khimiya. 1986. 102 p. (in Russian).
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A. Gaussian 03, Revision A.1 - Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2003. 3 p.
- Becke A.D. // J. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. 1988. V. 38. N 6. P. 3098-3100.
- Stephens P.J. Devlin F.J., Chabowski C.F., Frisch M.J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 98. N 45. P. 11623-11627.
- Hertwig R.H., Koch W. // J. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. N 5. P. 345-351.
- Hehre W.J., Ditchfield R.D. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 5. P. 2257-2261.
- Dill J.D., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. N 7. P. 2921-2923.
- Hariharan P.C., Pople J.A. // Theoret. Chim. Acta (Berl.) 1973. 213 p.
- Glendening E.D., Reed A.E., Carpenter J.E. // QCPE Bull. 1990. 58 p.
- Zhurko G.A., Zhurko D.A. Version 1.6 (build 312) ed. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
- Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B. // J. Chem. Phys. 1996. V. 100. N 40. P. 16098-16104.
- Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Волкова М.А., Ситникова К.А. // Журн. физич. химии. 2013. Т. 87. № 12. С. 2055-2057;
Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Volkova M.A., Sitnikova K.A. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. N 12. P. 2020-2022.
- Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Шарнин В.А., Ситникова К.А., Бараньски А. // Журн. физич. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 966-968;
Kuz'mina I.A., Usacheva T.R., Sharnin V.A., Sitnikova K.A., Baranski A. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. N 6. P. 945-947.
- Кузьмина И.А., Волкова М.А., Ситникова К.А., Шарнин В.А., Бараньски А. // Журн. физич. химии. 2014. Т. 88. № 1. С. 47-49;
Kuz'mina I.A., Volkova M.A., Sitnikova K.A., Sharnin V.A., Baranski A. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. N 1. P. 62-64.
- Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 237 с.;
Fialkov Yu.A. Solvent as the method for control of chemical process. L.: Khimiya. 1990. 237 p. (in Russian).

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

РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИИЗОПРЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

(*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)

Казанского национального исследовательского технологического университета,

**Казанский национальный исследовательский технологический университет)

e-mail: kamiladze@mail.ru; 2351092@mail.ru; sagdeev_aa@mail.ru; gum@kstu.ru

Представлены результаты экспериментального исследования растворимости полизопрена в чистом и модифицированном полярной добавкой (3.5% масс. хлороформа) сверхкритическом диоксиде углерода при температурах 343 К, 373К, 393К в диапазоне давлений 15- 34 МПа.

Ключевые слова: полизопрен, сверхкритический диоксид углерода, растворимость, соравторитель, кроссоверное поведение

ВВЕДЕНИЕ

Растворимость веществ в сверхкритических флюидных (СКФ) средах является ключевой характеристикой, во многом определяющей реализуемость и жизнеспособность сверхкритической флюидной технологии в различных ее вариантах и проявлениях [1].

Основными факторами, определяющими растворимость вещества в том или ином растворителе, являются: природа растворяемого вещества и растворителя, их агрегатные состояния и термодинамические условия. Старое эмпирическое правило гласит: «вещества растворяются в подобных им растворителях». То есть, полярные вещества должны предпочтительно растворяться в полярных растворителях (этанол, метанол, ацетон, хлороформ, диметилсульфоксид и др.), а неполярные, соответственно, в неполярных (предельные углеводороды, диоксид углерода и др.) или слабополярных растворителях (вода в СКФ состоянии и др.).

Часто растворимость характеризуют как свойство, имеющее огромное практическое значение. К примеру, высокий интерес к СКФ средам и технологиям на их основе пока не подкреплен столь же высокими темпами роста численности коммерческих реализаций, и по мнению многих исследователей, одной из основных причин этой ситуации является недостаточная исследованность именно характеристик фазовых равновесий, включая и растворимость. Последние достаточно значимо определяют возможности этапов моделирования, оптимизации и масштабирования процессов и технологий в целом.

Полимерная химия является одним из перспективных направлений развития сверхкритических флюидных технологий. Достаточно широко исследуются и даже внедряются в промышленность СКФ-процессы очистки исходных мономе-

ров, полимеризации, импрегнации полимерных матриц, диспергирования и конверсии полимерных материалов. И не удивителен в этом случае интерес к вопросу о растворимости полимерных материалов в СКФ-средах. Хотя, надо признать, что само понятие растворимости применительно к полимерам в связи с наличием в них цепей различной длины и соответствующего молекулярно-массового распределения представляет собой некую усредненную характеристику, более сложную для восприятия и сопоставлений.

Целью настоящей работы является исследование растворимости полизопрена в сверхкритическом диоксиде углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка, использованная для исследования растворимости, защищена патентами РФ [2, 3] и подробно описана в работах [4, 5].

Исследованию растворимости в рамках динамического метода традиционно предшествует процедура установления диапазона расхода растворителя, в нашем случае сверхкритического (СК) диоксида углерода, обеспечивающего равновесную концентрацию растворяемого вещества в растворителе (рис. 1). Диапазон, в рамках которого концентрация не зависит от расхода, и является таковым. В настоящем исследовании этот диапазон характеризуется значениями расхода 1.0-1.3 г/мин.

Масса полизопрена, растворенного в СК- CO_2 , устанавливается путем взвешивания исходного образца, помещенного в экстрактор, до и после эксперимента на электронных весах «САРТО ВЛТ-150-П» с погрешностью $\pm 10^{-6}$ кг. Отнесение этой массы к объему растворителя, участвовавшего в процессе, позволяет определить значение искоимой растворимости.

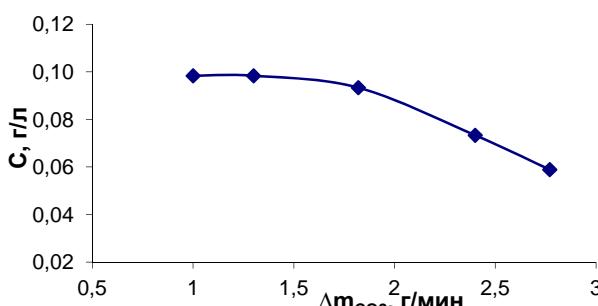


Рис. 1. Растворимость полизопрена как функция массового расхода СК-СО₂ (T = 373 К, P = 20 МПа)

Fig. 1. Solubility of polyisoprene as a function of the mass flow of SC-CO₂ (T = 373 K, P = 20 MPa)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования растворимости полизопрена в чистом СК-СО₂ приведены на рис. 2. Выбор диапазонов изменения температуры и давления, характеризуемых повышенными значениями величин, обусловлен желанием иметь более высокое значение растворимости, что определяется с одной стороны более высокой плотностью растворителя, отвечающей более высокому давлению СО₂, а с другой, в рамках того же желания, иметь более высокое давление насыщенных паров растворяемого полизопрена и его расплавленное состояние, определяемые уже более высокими значениями температуры.

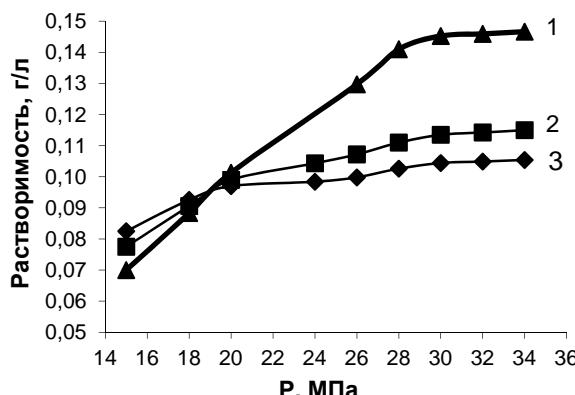


Рис. 2. Растворимость полизопрена в чистом СК-СО₂ при температурах, К: 1 – 393, 2 – 373, 3 – 343

Fig. 2. Solubility of polyisoprene in pure SC-CO₂ at temperature, K: 1 – 393, 2 – 373, 3 – 343

Вблизи давления P~19 МПа наблюдается, так называемая, кроссоверная точка (точка пересечения изотерм растворимости), в которой отсутствует температурная зависимость растворимости и имеют место противоположные тенденции изменения растворимости с изменением температуры при давлениях больших и меньших значения давления в этой точке. Речь в данном случае идет о второй или верхней кроссоверной точке (рис. 3) [6].

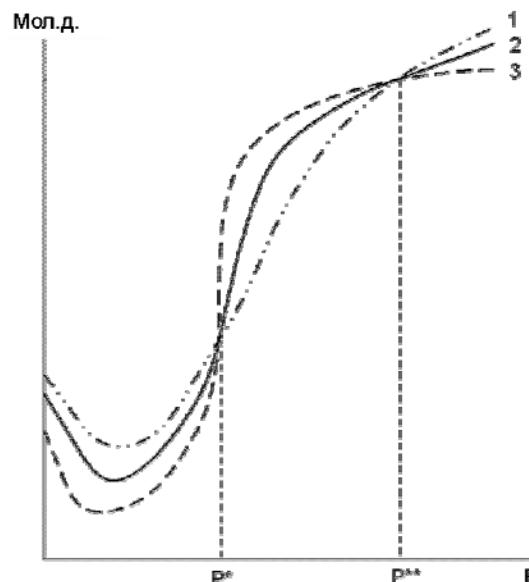


Рис. 3. Изотермы растворимости модельного вещества в сверхкритическом флюидном растворителе и кроссоверные точки (P* и P** – значения давления в первой и второй кроссоверных точках) [6]. 1 – T₃, 2 – T₂, 3 – T₁ (T₃>T₂>T₁)

Fig. 3. The solubility isotherms of model substance in a supercritical fluid solvent and the crossover points (P * and P ** – the pressure at the first and the second crossover points) [6]. 1 – T₃, 2 – T₂, 3 – T₁ (T₃>T₂>T₁)

Противоположные тенденции изменения растворимости полизопрена в сверхкритическом диоксиде углерода в диапазонах P*<P<P** и P>P** с увеличением температуры обусловлены противоборством вышеотмеченных факторов: изменением плотности, а стало быть и растворяющей способности растворителя и летучести растворяемого вещества. При P*<P<P** эффект от снижения плотности растворителя с ростом температуры более выражен, нежели эффект увеличения летучести, что и определяет снижение растворимости при изобарическом увеличении температуры. При P>P** наблюдается противоположная тенденция, и с ростом температуры растворимость полизопрена увеличивается.

Информация о кроссоверных точках на изотермах растворимости и соответствующем поведении растворимости крайне важны. К примеру, в изобарических сверхкритических флюидных экстракционных циклах этап выделения экстракта и регенерации экстрагента организован посредством теплового воздействия на раствор экстракта в СКФ-растворителе. Направление теплового воздействия (нагрев или охлаждение), обеспечивающее снижение растворяющей способности экстрагента, полностью определяется информацией о растворимости конкретного вещества и параметрах его кроссоверных точек. Аналогичная ситуация складывается при организации СКФ-импрегнационного процесса с температурным ме-

ханизмом снижения растворяющей способности растворителя в импрегнационной камере. Лишь информация о местоположении термодинамической системы относительно кроссоверных точек корректно определяет направление изменения температуры, обеспечивающее снижение растворяющей способности растворителя и осаждение материала пропитки в матрице.

Анализ результатов исследования растворимости различных веществ в сверхкритическом диоксида углерода, представленных в работе [7], приводит к следующим нестрогим выводам: значение давления, отвечающего первой или нижней кроссоверной точке на примере левулиновой и олеиновой кислот, трипальмитина и n-(4-этоксифенил) этанамида составляет 80-90 бар, что является близким к значению критического давления диоксида углерода (~73 бар); вторая или верхняя кроссоверная точка для изотерм растворимости этилпропионата, холестерилбензоата, холестерилацетата, фенантрена, пирена, нафтохинона, антрацена, эйказана и др. превышает Р_{кр} CO₂ в 2-2,5 раза (~140-190 бар). С последним согласуется и результат, полученный в настоящей работе.

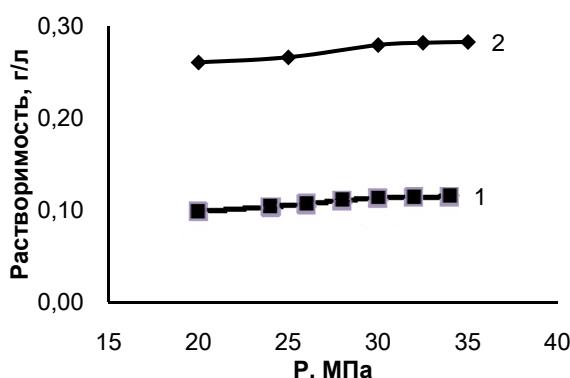


Рис. 4. Растворимость полизопрена в чистом (1) и модифицированном СК-CO₂ (3,5 % масс. хлороформа) (2) при T = 373 К

Fig. 4. The solubility of polyisoprene in pure (1) and modified with SC-CO₂ (3.5 wt.% of Chloroform) (2) at T = 373 K

СК-CO₂, являясь неполярным веществом, плохо растворяет полярные соединения. Для увеличения его растворяющей способности применительно к полизопрену проведен поиск эффектив-

ного полярного сорастворителя. Согласно литературным данным [8], хлороформ и четыреххлористый углерод являются хорошими растворителями полизопрена. Более полярный хлороформ выбран в качестве сорастворителя и оказался эффективным (рис. 4). Оптимальная концентрация сорастворителя составила 3,5% масс.

Авторы благодарят Российский научный фонд за поддержку исследования, осуществленную в рамках гранта РНФ 14-19-00749.

ЛИТЕРАТУРА

- Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб. и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН. 2000. 328 с.;
Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N., Gumerova G.I. Sub and supercritical fluids in polymer processing. Kazan: Fan. 2000. 328 p. (in Russian).
- 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 (Tukhvatova) A.T., Gumerov F.M., Kayumov R.A., Gallyamov R.F., Sagdeev K.A., Gabitov F.R. RF Patent N 99340. 2010 (in Russian).
- Сагдеев А.А., Каюмов Р.А., Сагдеев К.А., Галимова А.Т., Галлямов Р.Ф. Патент РФ №133012. 2013;
Sagdeev A.A., Kayumov R.A., Sagdeev K.A., Galimova A.T., Gallyamov R.F. RF Patent N 133012. 2013 (in Russian).
- Сагдеев К.А., Галлямов Р.Ф., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 8. С. 64-67;
Sagdeev K.A., Gallyamov R.F., Sagdeev A.A., Gumerov F.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 8. P. 64-67 (in Russian).
- Сагдеев К.А., Галлямов Р.Ф., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. // Вестн. Казанск. технол. ун-та. 2013. Т. 16. Вып. 12. С. 20-23;
Sagdeev K.A., Gallyamov R.F., Sagdeev A.A., Gumerov F.M. // Vestn. Kazansk. tekhnolog. un-ta. 2013. V. 16. N 12. P. 20-23 (in Russian).
- Mukhopadhyay M. Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide. CRC. Press. 2000. 339 p.
- Амирханов Д.Г., Гумеров Ф.М., Сагдеев А.А., Галимова А.Т. Растворимость веществ в сверхкритических флюидных средах. Казань: Отечество. 2014. 264 с.;
Amirkhanov D.G., Gumerov F.M., Sagdeev A.A., Galimova A.T. The solubility of substances in supercritical fluid media. Kazan: Otechestvo. 2014. 264 p. (in Russian).
- Энциклопедия Колльера [Электронный ресурс]. http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_colier/6391/КАУЧУК; Encyclopedia of Kollier [Electronic resource]. Mode of access: http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_colier/6391/КАУЧУК.

Кафедра техники и физики низких температур

А.В. Твардовский*, В.В. Набиулин*, А.А. Фомкин

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА АР-В ПРИ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА

(*Тверской государственный технический университет,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН)
e-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru

Проведен термодинамический анализ адсорбционной деформации адсорбентов. Представлены расчеты изменений энтропии и внутренней энергии углеродного адсорбента АР-В при адсорбции паров бензола.

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, адсорбционная деформация адсорбентов, дилатометрический метод, термодинамика адсорбционной деформации адсорбентов

ВВЕДЕНИЕ

Выявление неинертности адсорбентов в адсорбционных процессах, выраженное в изменениях термодинамических функций, является одной из наиболее актуальных задач в адсорбционной науке. Несмотря на это, ее решение до настоящего времени, по существу, не проводилось, хотя очевидно: инертных адсорбентов (также и абсорбентов) в природе не существует. В этой связи, правда, следует отметить работу [1], где были сделаны оценки изменения внутренней энергии глинистых минералов при адсорбции водяного пара. Эти оценки выполнены на основании знания дифференциальных теплот адсорбции и статистических расчетов энергии взаимодействия молекул воды с обменными катионами при малых степенях заполнения. Далее, в [2] определялось изменение химического потенциала цеолита *NaX* при адсорбции газов. В [3] по данным изотерм и теплотам набухания были оценены интегральные изменения термодинамических функций набухания некоторых ионитов. В [4], используя метод Монте Карло, сделана попытка описания на молекулярном уровне гидратации катионзамещенного монтмориллонита и критически проанализированы подобные, более грубые, расчеты других авторов. Также в [5, 6] были рассмотрены некоторые теоретические аспекты решения проблемы неинертности адсорбентов.

Представляется, что для решения подобной задачи, прежде всего, требуются экспериментальные данные по деформациям адсорбентов. Кроме того, описание изменений термодинамических функций адсорбентов намного упрощается, если последние являются ограниченно набухающими или, точнее, которые испытывают в адсорбционном процессе упругие деформации. Далее, при адсорбции индивидуальных веществ адсорб-

ционная система является двухкомпонентной, и такие характеристики как модуль Юнга (или модуль всестороннего расширения) и температурный коэффициент расширения, строго говоря, относятся не к адсорбенту, а ко всей системе в целом. Как показывают экспериментальные исследования (определение температурных коэффициентов расширения, модулей упругости чистых адсорбентов и в адсорбционной системе), влияние адсорбата на свойства адсорбента во многих системах бывает незначительно, что позволяет рассматривать адсорбат как некую внешнюю силу, вынуждающую адсорбент деформироваться. Такое поведение систем было использовано при расчетах изменений термодинамических функций адсорбентов при адсорбционных взаимодействиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Работы [7-12] посвящены термодинамике адсорбционной деформации. В [11, 12] получены формулы, связывающие величины упругих деформаций изотропных твердых адсорбентов с величинами адсорбции. Однако, для решения поставленной задачи (выявление неинертности адсорбентов в адсорбционных процессах) необходимо использовать соотношения, устанавливающие зависимости изменений при адсорбции термодинамических функций изотропного твердого адсорбента от деформации последнего.

Для того, чтобы термодинамически описать степень изменения состояния адсорбента, необходимо знать уравнение состояния твердого тела. Уравнение состояния в неявном виде:

$$P = P(V, T), \quad (1)$$

причем P играет роль некоторого результирующего давления (зависящего в основном от внутреннего давления в структуре адсорбента), вынуждающего адсорбент деформироваться. Расчет P

представляет собой самостоятельную и достаточно трудную задачу.

Совершенно очевидно, что явный вид соотношения (1) в области больших деформаций и в широких температурных интервалах сложен и может быть найден только эмпирически. Однако в довольно широком интервале температур, далеких от точки плавления, и в области упругих деформаций можно воспользоваться классическими формулами

$$P = K[V(T, P) - V(T, 0)] / V(T, 0) \quad (2)$$

и

$$V(T, 0) = V(0, 0)(1 + \beta T) \quad (3)$$

при $P = 0$.

Объединяя выражения (2) и (3), можно получить уравнение состояния:

$$P = K[V/(V_0(1 + \beta T)) - 1], \quad (4)$$

где $V_0 = V(0, 0)$. В (2), (4) K – модуль всестороннего растяжения изотропного твердого тела, β – коэффициент объемного температурного расширения тела.

При дальнейшем рассмотрении будем считать K и β постоянными (как отмечалось ранее, в большинстве реальных случаев эти параметры характеризуют не столько адсорбент, сколько всю адсорбционную систему), а также учтем, что произведение βT является малым по сравнению с единицей вплоть до температур, близких к температуре плавления, и в связи с этим пренебрежем величинами второго порядка малости по βT . Это позволяет записать формулу (4) следующим образом:

$$P = K[(V/V_0)(1 - \beta T) - 1]. \quad (5)$$

Перед определением важнейших термодинамических функций деформирующегося тела сделаем несколько предварительных расчетов.

Работа, совершаяя при растяжении (набухании) тела, выражается формулой:

$$\delta A = -PdV. \quad (6)$$

Здесь роль деформирующей нагрузки играет давление P .

Основное термодинамическое тождество можно записать в виде

$$dU(S, V) = TdS + PdV \quad (7)$$

или с помощью якобиана

$$\partial(T, S) / \partial(P, V) = -1. \quad (8)$$

Таким образом, учитывая (8), можно записать

$$\begin{aligned} (\partial S / \partial V)_T &= [\partial(S, T) / \partial(V, P)][\partial(V, P) / \partial(V, T)] = \\ &= -(\partial P / \partial T)_V \end{aligned} \quad (9)$$

Определим теперь энтропию набухающего тела. Имеем

$$\begin{aligned} dS &= (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV = \\ &= (\partial S / \partial T)_V dT - (\partial P / \partial T)_V dV. \end{aligned} \quad (10)$$

Используя (5), найдем

$$(\partial P / \partial T)_V = -\beta KV / V_0,$$

откуда

$$dS = C_V dT / T + \beta KV dV / V_0 \quad (11)$$

Далее, подразумевая независимость молярной теплоемкости C_V от объема, а также учитывая тот факт, что для целого ряда тел при не слишком низких температурах C_V постоянна (не зависит от температуры) и составляет ≈ 25.1 Дж/(К·моль) (закон Дюлонга – Пти) [13], формулу (11), интегрируя, можно представить следующим образом:

$$S - S^* = C_V \ln(T/T^*) + \beta K(V^2 - (V^*)^2)/(2V_0), \quad (12)$$

где V^* , T^* , S^* – параметры некоторого произвольного состояния.

Согласно (5) и (11) можно записать

$$\begin{aligned} dU &= TdS + PdV = C_V dT + (\beta KTV / V_0 + P)dV = \\ &= C_V dT + K((V - V_0) / V_0)dV \end{aligned} \quad (13)$$

или, интегрируя, получаем выражение для внутренней энергии [14]

$$U - U^* = C_V(T - T^*) + K[(V - V_0)^2 - (V^* - V_0)^2]/(2V_0). \quad (14)$$

Обобщая, отметим, что по формулам (12) и (14) можно рассчитывать изменения важнейших термодинамических характеристик адсорбента как функции величины адсорбции. Для этого необходимо обладать информацией о протяженности области упругих деформаций изотропных твердых адсорбентов (и, конечно, знать β и K). Кроме того, должна быть экспериментально выявлена, например дилатометрическим методом, зависимость деформации указанных выше типов адсорбентов от величины адсорбции.

На рис. 1 и 2 соответственно представлены изотермы адсорбции бензола на адсорбенте АР-В и зависимости относительной линейной деформации этого адсорбента от паров бензола в области температур от 255 до 353 К [15]. В опытах использовался гранулированный углеродный адсорбент АР-В рекуперационного типа, изготовленный в виде гранул из каменноугольной пыли и смолы методом парогазовой активации. Структурно-энергетические характеристики адсорбента АР-В: удельный объем микропор $W_0 = 0,26$ см³/г, характеристическая энергия адсорбции $E_0 = 15,8$ кДж/моль, эффективная полуширина микропор $x_0 = 0,76$ нм, определяли по изотерме адсорбции стандартного пара бензола при 293 К с помощью расчетного аппарата теории объемного заполнения микропор (ТОМ3).

На рис. 3 и 4 в качестве примера приведены рассчитанные по формулам (12) и (14) и данным, представленным на рис. 1 и 2, зависимости изменения энтропии и внутренней энергии адсорбента АР-В при адсорбции паров бензола при $T = 313$ К. В расчетах были использованы следующие характеристики: $K = 1,00 \cdot 10^{11}$ Па; $\beta = 1,28 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹; $V_0 = 2,20 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

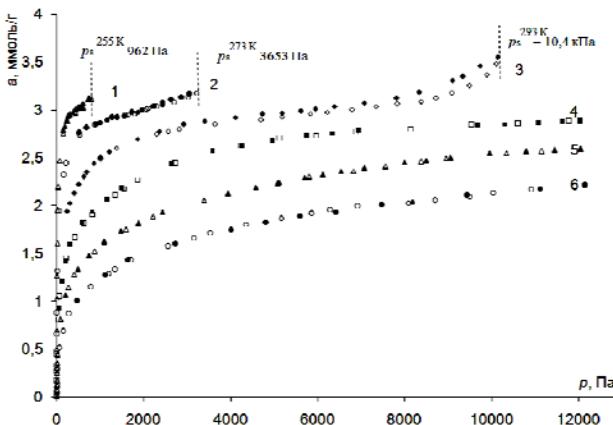


Рис. 1. Изотермы адсорбции бензола на адсорбенте АР-В при температурах Т, К: 1 – 255, 2 – 273, 3 – 293, 4 – 313, 5 – 333, 6 – 353. Адсорбционные данные обозначены светлыми символами, десорбционные – темными

Fig. 1. Adsorption isotherms of benzene on the adsorbent AR-V at temperatures, T, K: 1 – 255, 2 – 273, 3 – 293, 4 – 313, 5 – 333, 6 – 353. The adsorption data are indicated with light symbols, desorption – dark

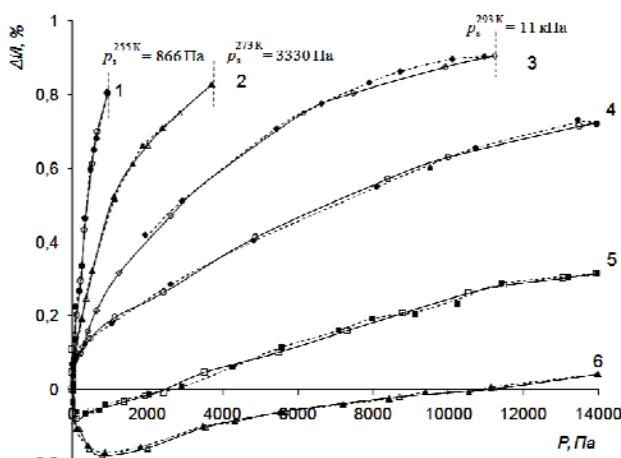


Рис. 2. Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента АР-В от давления паров бензола при температурах Т, К: 1 – 255, 2 – 273, 3 – 293, 4 – 313, 5 – 333, 6 – 353. Адсорбционные данные обозначены светлыми символами, десорбционные – темными.

Сплошные линии – аппроксимационные кривые адсорбционных точек, пунктирующие линии – аппроксимационные кривые десорбционных точек

Fig. 2. The linear dependence of the relative adsorption deformation of the carbon sorbent AR-V on the vapour pressure of benzene at temperatures, T, K: 1 – 255, 2 – 273, 3 – 293, 4 – 313, 5 – 333, 6 – 353. The adsorption data are indicated with light symbols, desorption - dark. Solid lines – approximation curves of the adsorption points, the dotted lines are the approximation curves of desorption points

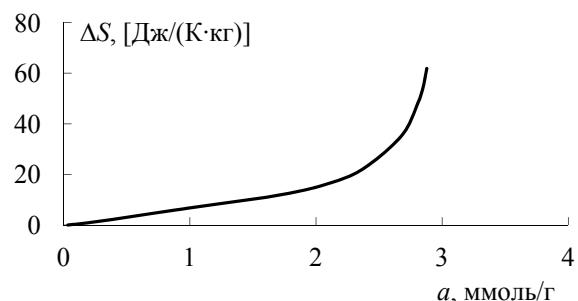


Рис. 3. Изменения удельной энтропии ΔS адсорбента АР-В при адсорбции бензола, Т=313 К

Fig. 3. The changes in specific entropy ΔS of adsorbent AR-V at adsorption of benzene, $T = 313$ K

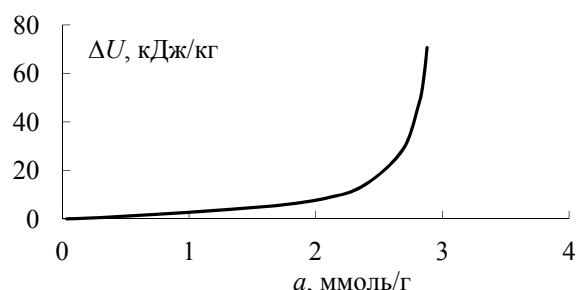


Рис. 4. Изменения удельной внутренней энергии ΔU адсорбента АР-В при адсорбции бензола, Т=313 К

Fig. 4. The changes in specific internal energy ΔU of adsorbent AR-V at adsorption of benzene, $T = 313$ K

ВЫВОДЫ

Учет деформации адсорбентов при адсорбции позволит построить строгую теорию, корректно описывающую процессы, протекающие на поверхности и в объеме сопредельных фаз, а также может служить фактором сокращения скорости старения адсорбентов, что особенно важно при короткоцикловых режимах адсорбции и десорбции.

В работе проведен термодинамический анализ адсорбционной деформации адсорбентов. Представлены расчеты изменений энтропии и внутренней энергии углеродного адсорбента АР-В при адсорбции паров бензола.

ЛИТЕРАТУРА

- Шулепов Ю.В., Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И. Адсорбция воды глинистыми минералами. Сб.: Поверхностные силы в тонких пленках. М.: Ин-т физ. химии АН СССР. 1974. С. 188-192;
Shulepov Yu.V., Ovcharenko F.D., Tarasevich Yu.I. Water adsorption by clay minerals. Collection: Surface forces in thin films M.: Inst. Fizich. Khimii AN SSSR. 1974. P. 188-192 (in Russian).
- Вашченко Л.А., Каталников В.В., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 11. С. 2620-2622;
Vashchenko L.A., Katalnikova V.V., Serpinskii V.V. // Izv. AN SSSR. Ser. khim. 1987. N 11. P. 2620-2622 (in Russian).
- Эфендиев А.А., Заргаров Т.А., Султанов Ю.М., Касперчик В.П., Солдатов В.С. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2100-2104;

- Efendiev A.A., Zargarov T.A., Sultanov Yu.M., Kasperchik V.P., Soldatov V.S. //Zhurn.fiz. khimii. 1990. V. 64. N 8. P. 2100-2104 (in Russian).
4. Delville A. // Langmuir. 1991. V. 7. N 3. P. 547-555.
 5. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.:Химия. 1978. 544 с.;
 6. Тагер А.А. Physicochemistry of polymers. M.: Khimiya. 1978. 544 p. (in Russian).
 6. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир. 1979. 568 с.;
 6. Adamson A. Physical chemistry of surfaces. M.: Mir. 1979. 568 p. (in Russian).
 7. Bangham D.H., Fakhoury N. // Proc. Roy. Soc. 1930. A130. P. 81-87.
 8. Беринг Б.П., Красильникова О.К., Серпинский В.В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 2. С. 373-376;
 8. Bering B.P., Krasilnikova O.K., Serpinskii V.V. // Doklady AN SSSR. 1976. V. 231. N 2. P. 373-376 (in Russian).
 9. Красильникова О.К., Беринг Б.П., Серпинский В.В., Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 5. С. 1194-1196;
 9. Krasilnikova O.K., Bering B.P., Serpinskii V.V., Dubinin M.M. // Izv. AN SSSR. Ser. khim. 1977. N 5. P. 1194-1196 (in Russian).
 10. Беринг Б.П., Красильникова О.К., Сарахов А.И., Серпинский В.В., Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 11. С. 2435-2438;
 11. Bering B.P., Krasilnikova O.K., Sarakhov A.I., Serpinskiy V.V., Dubinin M.M. // Izv. AN SSSR. Ser. khim. 1977. N 11. P. 2435-2438 (in Russian).
 11. Серпинский В.В., Якубов Т.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 71-76;
 11. Serpinskii V.V., Yakubov T.S. // Izv. AN SSSR. Ser. khim. 1981. N 1. P. 71-76 (in Russian).
 12. Якубов Т.С. Термодинамика адсорбционной деформации адсорбентов. Сб.: Адсорбция и адсорбенты. Прага: Институт физической химии и электрохимии им. Я. Гейровского АН ЧССР. 1985. С.145-148;
 12. Yakubov T.S. Thermodynamics of adsorptive deformation of adsorbents. Collection Adsorption and adsorbents. Praga: Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry by Geiyrovskiy Czech AN 1985. P. 145-148. (in Russian).
 13. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. М.: Наука. 1976. 478 с.;
 13. Kikoin A.K., Kikoin I.K. Molecular physics. M.: Nauka. 1976. 478 p. (in Russian).
 14. Tvardovskiy A.V. Sorbent Deformation. Amsterdam, Boston, London etc.: Academic Press. 2006. 286 p.
 15. Набиуллин В.В., Фомкин А.А., Твардовский А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 333-336;
 15. Nabbiulin V.V., Fomkin A.A., Tvardovskiy A.V. // Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. 2012. V. 48. N 4. P. 333-336 (in Russian).

Кафедра общей физики ТвГТУ

УДК 661.682.2 : 544.722.132 : 66.084.2

А.В. Кунин, Д.Н. Лапшин

УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МАРКИ БС-120 В УСЛОВИЯХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЙ

(«Ивановский государственный химико-технологический университет»)

e-mail: kunin_av@isuct.ru

В работе для придания аморфному диоксиду кремния (белой саже марки БС-120) гидрофобных свойств проводилось его механохимическое модифицирование кремнийорганической жидкостью (ГКЖ 136-41). С использованием методов ИК-Фурье спектроскопии и элементного анализа показано, что гидрофобизация происходит за счет хемосорбции и физической адгезии молекул ГКЖ на поверхности SiO₂. Установлено, что максимальная гидрофобность аморфного SiO₂ марки БС-120 достигается после 10 мин измельчения с 8-10 мас. % гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ 136-41 в вибромельнице, что соответствует 1000-1100 Дж/г подведенной энергии.

Ключевые слова: гидрофобизация, диоксид кремния, механохимическая активация, химическая связь, активные центры, модифицирование, поверхность, гидрофобность

Аморфный диоксид кремния (белая сажа, химическая формула mSiO₂·nH₂O) является основой для получения большого количества наполнителей для полимерных композиционных материалов [1]. В резинах на основе силоксановых каучуков белая сажа улучшает механические характеристики, повышает тепло-, износостойкость. В огнетушащих порошковых составах она применяется в качестве инертной добавки к основным (активным) компонентам (фосфатам аммония) для улучшения текучести и уменьшения склонности к слипанию порошка [2]. Белая сажа выпускается четырех марок: БС-30, БС-50, БС-100, БС-120 со средним размером частиц 60-108; 50-77; 23-34, 19-27 нм и удельной поверхностью 35±10, 45±10, 100±20, 120±20 м²/г соответственно [1].

В зависимости от области применения диоксид кремния должен обладать определенными свойствами поверхности. Так недостатком, ограничивающим его использование в резиновой промышленности, является низкая смачиваемость углеводородами (каучуками). В связи с этим диоксид кремния подвергают карбофилизации (гидрофобизации) [3]. При получении же огнетушащих порошковых композиций белую сажу гидрофобизируют для придания ей водоотталкивающих свойств [4]. Данный процесс проводят в смесителях при 70 °C с использованием кремнийорганических жидкостей (ГКЖ), после чего модифици-

рованную белую сажу смешивают с предварительно измельченным фосфатом аммония. Проведение стадий измельчения компонентов и их гидрофобизации в одном аппарате – мельнице, позволит упростить технологический процесс. Однако, подведение к диспергируемому материалу избыточной энергии неизбежно приводит к ухудшению его гидрофобных свойств вследствие разрушения и перераспределения гидрофобного слоя на поверхности порошка [5].

Поэтому целью работы является установление закономерностей взаимодействия гидрофобизирующей жидкости с поверхностью аморфного диоксида кремния в процессе их совместной механохимической обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе были выбраны аморфный диоксид кремния марки БС-120 (ГОСТ 18307-78) и гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость ГКЖ 136-41 (ГОСТ 10834-76). Инфракрасная спектроскопия образцов проводилась методом диффузного отражения на спектрометре Bruker Optics Tensor 27. Анализ и обработка ИК спектров осуществлялись с использованием программного обеспечения OPUS, а также сравнением с известными полосами на ИК спектрах органических и неорганических соединений [6, 7]. Химический состав

образцов определялся на элементном анализаторе FlashEA 1112 (NPSCO анализ); способность к водоотталкиванию – по визуальной оценке сохранения капли воды во времени на поверхности слоя порошка в соответствии с ГОСТ Р 53280.4-2009. Гидрофобизация BC-120 проводилась в лабораторной ролико-кольцевой вибрационной мельнице VM-4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе ИК спектров немодифицированной и модифицированной белой сажи марки BC-120 установлено, что гидрофобизация гидрофильной поверхности частиц приводит к изменению ее структуры и появлению новых химических групп (рис. 1).

На ИК спектрах BC-120 (рис. 1, кр. 2) присутствуют основные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей Si–O, и полосы, обусловленные присутствием OH-групп и H₂O в образцах (табл. 1). Для образцов 2 и 3 (рис. 1) наблюдаются широкие полосы поглощения, что связано с их аморфной структурой, т.е. атомы кремния на поверхности находятся не в точно регулярном геометрическом порядке [8]. В спектрах исследуемых порошков аморфного негидрофобизированного SiO₂ идентифицируются широкие полосы поглощения при частотах 533, 668, 1068 и 1177 см⁻¹, характерные для валентных (симметричных и ассиметричных) колебаний связи Si–O–Si (рис. 1, кр. 2, табл. 1). Полоса при 941 см⁻¹ обусловлена наличием в исследуемых образцах координационно связанной воды. В диапазоне частот 1635–1988 см⁻¹ присутствуют линии де-

формационных колебаний связи в OH-группах. Широкая полоса поглощения при 3469 см⁻¹ связана с присутствием в диоксида кремния адсорбированной влаги.

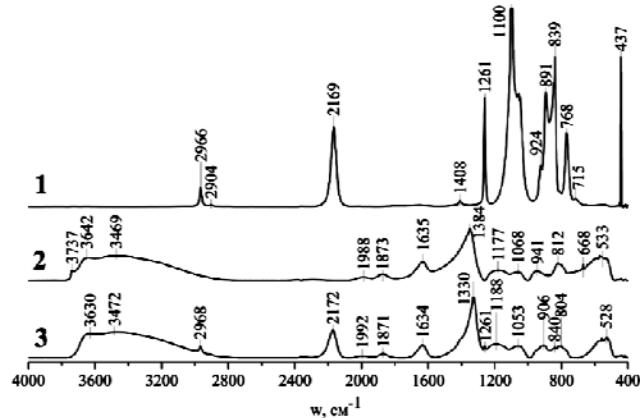


Рис. 1. ИК спектры образцов. 1 – ГКЖ 136-41, 2 – белая сажа марки BC-120, 3 – белая сажа марки BC-120, модифицированная 10 мас. % ГКЖ 136-41 в течение 10 мин в вибромельнице
Fig. 1. IR spectra of samples. 1 – organosilicon liquid 136-41, 2 - white carbon WC-120, 3 – white carbon WC-120 modified with 10 wt.% of organosilicon liquid 136-41 during 10 min in a vibration mill

На поверхности гидрофобизированного образца (рис. 1, кр. 3, табл. 1) идентифицируются химические группы, характерные для ГКЖ (полиметилгидридсилоксана). В частности, наблюдается пик при 2968 см⁻¹, связанный с валентными колебаниями групп C–H, интенсивная (2172 см⁻¹) полоса поглощения, соответствующая валентным и деформационным колебаниям связи Si–H, слабые полосы при 840 и 1261 см⁻¹, принадлежащие к деформационным колебаниям группы Si–CH₃.

Таблица 1

Соответствие волнового числа и типа колебания
Table 1. Correspondence of wave number with wave type

w*, см ⁻¹	Тип колебания и связи	w*, см ⁻¹	Тип колебания и связи	w*, см ⁻¹	Тип колебания и связи
Полиметилгидридсилоксан		Негидрофобизированная белая сажа BC-120		Гидрофобизированная белая сажа BC-120	
437	v _s (Si-O-Si)	533	v _s (Si-O-Si)	528	v _s (Si-O-Si)
715	ρ(C-H) (-CH ₂)	668	v _s (Si-O-Si)	804	v _s (O-Si-O)
768	δ(Si-CH ₃)	812	v _s (O-Si-O)	840	δ _{as} (Si-CH ₃)
839	δ _{as} (Si-CH ₃)	941	v _{as} (O-Si-OH)	906	v _{as} (Si-OH)
891	δ(Si-H)	1068	v _{as} (Si-O-Si) (мостиковая)	1053	v _{as} (Si-O-Si) (мостиковая)
924	δ(Si-H)	1177	v _{as} (Si-O-Si)	1188	v _{as} (Si-O-Si)
1100	v _{as} (Si-O-Si)	1384	δ(-OH) (свободная)	1261	δ _s (Si-CH ₃)
1261	δ _s (Si-CH ₃)	1635	δ(-OH) (молекулярная H ₂ O)	1330	δ(-OH) (свободная)
1408	δ(C-H)	1873	δ(-OH) (молекулярная H ₂ O)	1634	δ(-OH) (молекулярная H ₂ O)
2169	v(Si-H)	1988	δ(-OH) (молекулярная H ₂ O)	1871	δ(-OH) (молекулярная H ₂ O)
2904	v _{as} (C-H) (-CH ₂)	3469	H-O-H	1992	δ(-OH) (молекулярная H ₂ O)
2966	v _{as} (C-H) (-CH ₃)	3642	(Si-OH) ₂	2172	v(Si-H)
		3737	Si-OH	2968	v _{as} (C-H) (-CH ₃)
				3472	H-O-H
				3630	(Si-OH) ₂

Примечание: * w – волновое число, см⁻¹
Note: * w – wave number, cm⁻¹

В работе выполнен количественный анализ ИК спектров, который заключался в расчете относительной интегральной интенсивности пика, соответствующего определенной химической группе. За единицу (или 100%) были приняты максимальные значения интегральной интенсивности соответствующих пиков для ГКЖ (табл. 2), относительно которых рассчитаны измеренные интенсивности других образцов. Согласно [9] содержание активного водорода в гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости марки ГКЖ-136-41 составляет 1,30-1,42%. Активный водород связан с атомом кремния посредством связи Si—H. Взаимодействие гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (полиметилгидридсилоxана) с частицами диоксида кремния происходит посредством взаимодействия атома водорода (Si—H) ГКЖ и группы —OH (Si—OH) SiO₂ [10-13]. Соответственно, данный процесс должен сопровождаться уменьшением интенсивности пика, соответствующего связи Si—OH, на ИК спектрах гидрофобизированных образцов.

Отсутствие у гидрофобизированного образца полосы поглощения 3737 см⁻¹, характерной для валентных колебаний изолированной связи Si—OH, (рис. 1, кр. 3, табл. 1) связано с протеканием химических реакций между группами Si—OH диоксида кремния и H—Si (активный водород) полиметилгидридсилоxана с образованием связи Si—O—Si. Гидрофобизация поверхности частиц SiO₂ приводит к увеличению количества образующихся связей Si—O—Si, о чем свидетельствует возрастание относительной интенсивности с 0,025 до 0,039 и 0,046 д.е. (табл. 2, образцы 1 и 6, 8).

Увеличение времени механохимического активи-

рования смеси с 1,5 до 10 мин. приводит к росту интенсивности пика, характерного для связи Si—H с 0,286 до 0,392 ед. (табл. 2, образцы 4 и 8), что можно объяснить эффективной адсорбцией ГКЖ на поверхности частиц диоксида кремния.

Из табл. 2 видно, что интенсивность колебаний групп C—H и Si—CH₃ становится больше с увеличением времени модифицирования с 1,5 до 10 мин (образцы 4-8). Поскольку данные группы являются характерными для полиметилгидридсилоxана, то можно сделать вывод о более эффективной адсорбции крупноразмерных молекул ГКЖ на поверхности диоксида кремния. Полученные расчетные данные коррелируют с экспериментальными, представленными на рис. 2. С возрастанием времени механохимического воздействия с 1,5 до 10 мин способность к водоотталкиванию гидрофобизированного диоксида кремния возрастает 13 до 30 ч соответственно.

Сравнивая интенсивности полос поглощения Si—O—Si, Si—H, C—H и Si—CH₃ на ИК спектрах образцов 5, 6 и 7, 8 (табл. 2), видно, что кремнийорганическая жидкость химически взаимодействует с активной поверхностью частиц диоксида кремния и после завершения механического воздействия. Так, относительная интенсивность линий Si—O—Si при выдержке образцов в течение 24 ч увеличивается с 0,031 до 0,039 д.е. после 5 мин и с 0,036 до 0,046 д.е. после 10 мин измельчения. Сдвиг положения максимума в сторону больших частот на 5-6 см⁻¹ указывает на повышение (упорядочение) симметричности кристаллической структуры модифицированного диоксида кремния.

Таблица 2

Количественный анализ ИК спектров образцов
Table 2. Qualitative analysis of IR spectra of samples

№ п/п	Состав образца, мас. %		Продолжитель- ность МХА, мин	Относительная интенсивность колебания связи, д.е./w, см ⁻¹			
	БС-120	ГКЖ		Si-O-Si	Si-H	C-H	Si-CH ₃
1	100	-	-	0,025/1068			
2	-	100	-	1,000/1100	1,000/2169	1,000/2966	1,000/1261
3	95	5	5	0,033/1055	0,163/2177	0,115/2970	0,009/1264
4	90	10	1,5	0,027/1048	0,286/2172	0,268/2968	0,020/1261
5*	90	10	5	0,031/1048	0,343/2172	0,318/2968	0,029/1261
6	90	10	5	0,039/1054	0,388/2172	0,353/2968	0,031/1261
7*	90	10	10	0,036/1048	0,350/2172	0,325/2968	0,031/1261
8	90	10	10	0,046/1053	0,392/2172	0,373/2968	0,037/1261
9	90	10	40	0,034/1043	0,245/2176	0,240/2969	0,024/1275
10	90	10	70	0,027/1044	0,134/2180	0,161/2971	0,018/1275

Примечание: * ИК спектры данных образцов получены сразу после их приготовления. ИК спектры остальных образцов выполнены после их выдержки при комнатной температуре и атмосферной влажности в течение 24 ч.

Note: * IR spectra of samples were received once the samples were prepared. IR spectra of other samples were received after the samples were exposed to ambient temperature and humidity during 24 h.

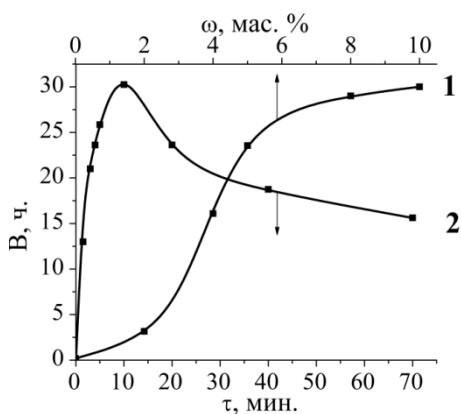


Рис. 2. Зависимость способности к водоотталкиванию (В, ч.) БС-120, модифицированной 10 мас. % ГКЖ, от времени механохимического воздействия (т, мин) (2) и количества кремнийорганической жидкости (ω, мас. %) при 10 мин МХА (1)
Fig. 2. Water-repellency (B, h) of WC-120 modified with 10 wt.% of organosilicon liquid 136-41 vs duration of mechanochemical activation during 10 min (1)

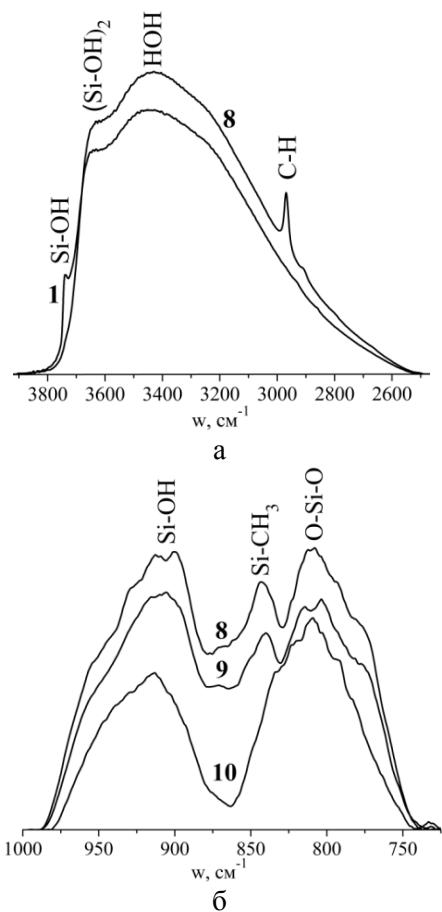


Рис. 3. Изменение интенсивности линий поглощения ИК излучения образцами SiO_2 (номера образцов соответствуют номерам образцов табл. 2)
Fig. 3. Changes in intensity of IR absorption bands of SiO_2 samples (numbers of samples correspond to numbers of samples in the table 2)

Сравнение ИК спектров образцов 2 и 3 (рис. 1) (негидрофобизированной и гидрофобизированной белой сажи марки БС-120) и 1, 8 (рис. 3а)

показало, что интенсивность колебания связей $(\text{Si}-\text{OH})_2$ (волновое число 3642 и 3630 cm^{-1}) и $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ (волновое число 3469 и 3472 cm^{-1}) возрастает при их модифицировании. Это свидетельствует о том, что гидрофобизация сопровождается не только химическим взаимодействием кремнийорганической жидкости с поверхностью материала, но и адсорбцией молекулярной влаги на активированной поверхности аморфного диоксида кремния.

Избыточный подвод энергии к порошку приводит к разрушению его гидрофобного слоя. Уменьшение относительной интенсивности полос колебания $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с 0,046 до 0,027 д.е., $\text{Si}-\text{H}$ с 0,392 до 0,134 д.е. и $\text{Si}-\text{CH}_3$ с 0,037 до 0,018 д.е. (табл. 2, образцы 8-10) и исчезновение полосы колебания $\text{Si}-\text{CH}_3$ в области 840 cm^{-1} (рис. 3б) при увеличении времени измельчения с 10 до 70 мин связано с разрывом силоксановых, силановых связей и концевых групп $\text{Si}-\text{CH}_3$ молекул ГКЖ на поверхности диоксида кремния. Данные явления также подтверждаются результатами элементного анализа образцов, представленными в табл. 3. С увеличением времени модификации с 10 до 70 мин содержание углерода и водорода уменьшается с 2,315 до 2,129% и с 1,058 до 0,905% соответственно.

Таблица 3
Изменение содержания С и N в зависимости от времени модификации белой сажи марки БС-120
Table 3. Quantity of C and N vs. modification time of White carbon WC-120

№ п/п	Состав и приготовление об- разца			Содержание эле- мента, %	
	БС-120, % мас.	ГКЖ, % мас.	МХА, мин.	C	H
1	90	10	10	2,315	1,058
2	90	10	40	2,230	0,923
3	90	10	70	2,129	0,905

Результаты, полученные с применением анализа на способность к водоотталкиванию (рис. 2), свидетельствуют об увеличении гидрофобности диоксида кремния при механохимическом модифицировании в вибромельнице с 1,5 до 10 мин (количество подведенной к материалу энергии 157,8–1052,1 Дж/г) и уменьшении гидрофобности при дальнейшем избыточном подводе энергии. Образование новой гидрофильтрной поверхности способствует ухудшению водостойкости материала (рис. 2).

Таким образом, в работе установлено, что механохимическое модифицирование аморфного диоксида кремния (белой сажи марки БС-120) гидрофобизирующей кремнийорганической жидкостью (ГКЖ 136-41) сопровождается хемосорб-

цией и физической адгезией молекул ГКЖ на поверхности SiO_2 . При этом хемосорбция протекает путем взаимодействия групп Si–H полиметилгидридисилоксана с одиночными группами Si–OH диоксида кремния. Показано, что процесс необходимо проводить в мельнице с ударно-сдвиговым воздействием в присутствии 8–10 мас.% кремний-органической жидкости в течение 10 мин. (1000–1100 Дж/г).

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 18307-78. Сажа белая. Технические условия. М.: ИПК издательство стандартов. 1978. 19 с.; USSR State Standart GOST 18307-78. Soot white. Specifications. 1978. 19 p. (in Russian).
2. Баратов А.Н., Богман Л.П. Огнетушащие порошковые составы. М.: Стройиздат. 1982. 72 с.; Baratov A.N., Vogman L.P. Fire extinguishing powders. M.: Stroiyisdat. 1982. 72 p. (in Russian).
3. Кац Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия. 1981. 736 с.; Kats G.C., Milevskyi D.V. Fillers for polymer composite material. M.: Khimiya. 1981. 736 p.
4. Лапшин Д.Н., Кунин А.В., Смирнов С.А., Ильин А.П., Беловошин А.В. // Пожаровзрывобезопасность. 2012. Т. 21. № 1. С. 83-87; Lapshin D.N., Kunin A.V., Smirnov S.A., Ilyin A.P., Belovoшин A.V. // Pozharovzryvobezopastnost. 2012. V. 21. N 1. P. 83-87. (in Russian).
5. Смирнов С.А., Кунин А.В., Ильин А.П. // Хим. технология. 2010. № 11. С. 641-645; Smirnov S.A., Kunin A.V., Ilyin A.P. // Khim. Tekhnol. 2010. N 11. P. 641-645 (in Russian).
6. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.; Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. M.: Mir. 1991. 536 p. (in Russian).
7. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочный материал. М.: МГУ. 2012. 54 с.; Tarasevich B.N. IR spectra of main classes of organic compounds. Data directory. M.: MGU. 2012. 54 p. (in Russia).
8. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир. 1982. Ч. 2. 712 с.; Iler R. The chemistry of silica. M.: Mir. 1982. Ch. 2. 712 p. (in Russian).
9. ГОСТ 10834-76. Жидкость гидрофобизирующая 136-41. Технические условия. М.: ИПК издательство стандартов. 1976. 16 с.; USSR State Standard GOST 10834-76. Waterproofing liquid 136-41. Specifications (in Russian).
10. Zhao Xian-hui, Li Chang-hong, Wang Hai // J. Cent. South Univ. 2013. N 20. P. 608-614;
11. Пащенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко Л.А., Крутицкая В.Я., Ласская Е.А. Гидрофобизация. Киев: Наукова Думка. 1973. 240 с.; Pashchenko A.A., Voronkov M.G., Mikhaylenko L.A., Krutitskaya V.Ya., Lasskaya E.A. Hydrophobization. Kiev: Naukova Dumka. 1973. 240 p. (in Russian).
12. Воронков М.Г., Южелевский Ю.А., Милешкевич П.В. // Усп. химии. 1975. Т. 44. Вып. 4. С. 715-743; Voronkov M.G., Yuzhelevskiy Yu.A., Mileshevich P.V. // Usp. khimii. 1975. V. 44. N 4. P. 715-743 (in Russia).
13. Соболевский М.В., Музовская О.А., Пожлева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия. 1975. 296 с.; Sobolevskiy M.V., Muzovskaya O.A., Pozhleva G.S. Properties and application fields of organosilicon products. M.: Khimiya. 1975. 296 p. (in Russian).

Кафедра технологии неорганических веществ

С.С. Попова, Т.О. Рябухова, Н.А. Окишева

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРЕ АМИНОКИСЛОТ

(Энгельсский технологический институт (филиал)
«Саратовского государственного технического университета им. Ю.А.Гагарина)
e-mail: natalia.okisheva@gmail.com

Исследовано влияние природы электрода на электрохимическое поведение аминокислот: валина, лейцина, метионина и аспарагиновой кислоты. Установлено, что состояние поверхности и, в частности, природа материала поверхностного слоя электрода оказывают значительное влияние на процесс адсорбции аминокислот и позволяют предположить их участие в электрохимическом процессе в виде комплексов в растворе и поверхностных комплексов.

Ключевые слова: поверхность электрода, аминокислоты, адсорбция

ВВЕДЕНИЕ

Изучение условий электроосаждения металлов, в частности меди и ее сплавов, из растворов их комплексных соединений в последнее время привлекает внимание многих исследователей [1-4] в связи с возможностями применения подобных процессов для решения различных прикладных задач электрохимии. Несмотря на это, многие теоретические вопросы, касающиеся механизма процессов электроосаждения металлов и сплавов из комплексных электролитов на твердых электродах не получили однозначного решения.

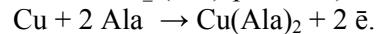
Об анодном окислении аминокислот (АК) известно немного. Данные об их адсорбционном поведении противоречивы. Между тем электрохимическая конверсия АК должна идти через стадию адсорбции и быть очень чувствительной к их зарядовому состоянию – анионному, катионному или цвиттер-ионному – определяемому соотношением между pH среды и изоэлектрической точкой. Не ясно, как различия в структуре и зарядовом состоянии аминокислот влияют на адсорбционное равновесие, механизм адсорбции и кинетику анодного окисления АК, сопровождается ли адсорбция ионных форм АК их диссоциацией и образованием атомарного водорода. Особое значение приобретает способность ионов металлов к образованию комплексных соединений с аминокислотами и другими комплексообразователями белковой природы, поскольку эти лиганды нетоксичны и могут быть легко выделены из природного сырья, в том числе из отходов, или синтезированы.

Известно, что лейцин с Cu(II) в водных растворах образует моно- и дилигандные комплексы $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Leu}^+$ и $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Leu}_2$ [5]. Активной формой лиганда, образующей наиболее прочную ко-

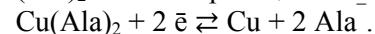
ординационную связь с ионом Cu(II), является отрицательно заряженный ион, атом азота в котором не блокирован протоном и содержит, таким образом, свободную неподеленную пару электронов.

Электровосстановление лабильного комплекса меди (II) с лейцином $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Leu}^+$ в водных растворах на Cu-электроде протекает по механизму внутрисферного последовательного переноса двух электронов, разделенного быстрой химической реакцией диссоциации комплекса Cu(I) с лейцином. Стадия присоединения первого электрона является необратимой.

В присутствии аминокислот [6] происходит значительная стабилизация иона Cu^{2+} и появление Cu^+ в объеме раствора маловероятно. Аланин (Ala) образует с ионами Cu^{2+} комплексы $\text{Cu}(\text{Ala})_2$ и $\text{Cu}(\text{Ala})^+$. Таким образом, при анодном растворении меди в растворе аланина должны существовать комплексы $\text{Cu}(\text{Ala})_2$, для которых $pK=15,4$ (для ионов $\text{Cu}(\text{Ala})^+ pK=8,51$):



Потенциалопределяющей реакцией комплексов $\text{Cu}(\text{Ala})_2$ является реакция



Реакция разряда происходит с участием адсорбированных лигандов $\text{Ala}_{\text{адс}}^-$. Возможность активирующей адсорбции α -аланина на Cu отмечалась в [6].

Исследование процессов комплексообразования Cu(I) с аминокислотами, в частности с глицином и метионином, методом СФ-метрии в УФ-области спектра показало, что координация аминокислот катионом Cu(I) сопровождается батохромным смещением максимума светопоглощения в спектре водного раствора $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$ ($\lambda_{\text{макс}}$ для $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$ составляет 210 нм) [7]. При образовании метионатного комплекса наблюдается кро-

ме того и гиперхромный эффект. Установлено, что глицинатные комплексы устойчивы в интервале pH 6,0-9,0; метионатные 6,0-9,5. Зафиксировано образование моноядерных комплексов Me:L=1:1, 1:2.

Устойчивость метионатных комплексов ниже, по сравнению с глицинатными. Учитывая, что метионин и глицин способны образовывать комплексы с Cu(I) через атомы N и O с замыканием в устойчивый пятичленный цикл, а также для метионина характерно присоединение и через N и S, что для Cu(I) предпочтительнее, так как сера и азот являются «мягкими» основаниями, в отличие от кислорода, а Cu(I) – «мягкой» кислотой (правило ЖМКО Пирсона). Конкурирующая координация говорит о малой стабильности системы в целом [8].

Глицин	Валин	Лейцин
H–	(CH ₃) ₂ –CH–	(CH ₃) ₂ –CH–CH ₂ –

При подкислении подавляется влияние кислотного центра (--COO^-), что облегчает адсорбцию и последующее электрохимическое превращение аминокислоты через ион-радикал NH₃⁺. Присутствие серы в R-цепи метионина вызывает снижение перенапряжения выделения водорода, а в анодной области плотность тока возрастает в 5-6 раз по сравнению с плотностью тока, фиксируемой в растворах с глицином. Появление в конце R-цепи второй карбоксильной группы в случае глутаминовой кислоты мало сказывается на кинетике процесса в водородной области, а в кислородной области влияние глутаминовой кислоты подобно метионину, т.е. преобладает влияние длины R-цепи.

Восстановленная форма аминокислоты в адсорбированном состоянии медленно обменивается с ее окисленной формой в растворе. При замене Pt-электрода на графит скорость процесса возрастает в 2 раза [9].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Целью настоящей работы было установить, как влияет состояние поверхности медного электрода на электрохимическое поведение ряда аминокислот: валина, лейцина, метионина и аспаргиновой кислоты. Состояние поверхности Cu-электрода изменяли путем электрохимического модифицирования: электроосаждения пленок меди, цинка, их сплава Cu-Zn, а также нанесения слоя графита механическим способом.

Рабочая поверхность исходного Cu-электрода подвергалась предварительному механическому шлифованию наждачной бумагой (ГОСТ 10054-80), химическому обезжикиванию в растворе состава, г/л: Na₂CO₃ – 40, Na₃PO₄·12H₂O – 40, NaOH – 40 ($\tau = 110$ с), травлению в растворе состава, г/л: HCl – 50 ($\tau = 110$ с), тщательной про-

При исследовании растворов аминокислот на Pt-электроде [9] на фоне NaCl было обнаружено, что с введением метионина, лейцина или валина заметно снижается плотность тока на Pt электроде в водородной области и увеличивается в области потенциалов адсорбции-десорбции кислорода. Введение глутаминовой кислоты или глицина вызывает обратный эффект, который усиливается с увеличением pH раствора. Если учесть, что аминокислоты ведут себя в растворе как амфолиты, то обнаруженный эффект можно объяснить увеличением длины цепи углеводородного радикала R и ослаблением активности NH₃⁺-центра в ряду:

Глутаминовая кислота	Метионин
HOOC–CH ₂ –CH ₂ –	H ₃ C–S–CH ₂ –CH ₂ –

мывке в бидистиллированной воде. Идентичность состояния поверхности медных электродов оценивали по воспроизводимости величины бестокового стационарного потенциала в рабочем растворе электролита. Нерабочую поверхность электрода покрывали кислотостойким лаком МЛ-92. Электрохимическое модифицирование осуществляли в гальваностатическом режиме. Токопроводящий слой графита наносили путем натирания. Рабочая (видимая) поверхность электрода составляла 3 см². Электроосаждение слоев меди, цинка, сплава медь-цинк вели из растворов солей соответственно CuSO₄, ZnSO₄ или их смеси. Растворы готовили на бидистиллированной воде. Концентрация ионов Cu²⁺, Zn²⁺ соответствовала навескам CuSO₄·5H₂O – 25 г/л, ZnSO₄·7H₂O – 60 г/л, что составляет 0,1 моль/л и соответственно 0,2 моль/л при содержании NaCl 0,04 г/л. Время нанесения покрытия составляло 30 мин при плотности тока 30 mA/cm².

Исследование электрохимического поведения аминокислот проводили в циклическом потенциодинамическом режиме в диапазоне потенциалов от -2 до +2 В (относительно хлоридсеребряного электрода сравнения) при скоростях развертки потенциала: 80, 40, 20, 10 и 4 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным данным, изменение скорости развертки не оказывается на ходе циклических потенциодинамических кривых (ЦПДК). Поэтому исследование влияния модифицирования поверхности электрода было проведено при скорости развертки потенциала 80 мВ/с. Результаты исследований (рис. 1-3) показали, что при поляризации в потенциодинамическом режиме скорость процесса на электродах как в катодной, так и в анодной области потенциалов возрастает в ряду:

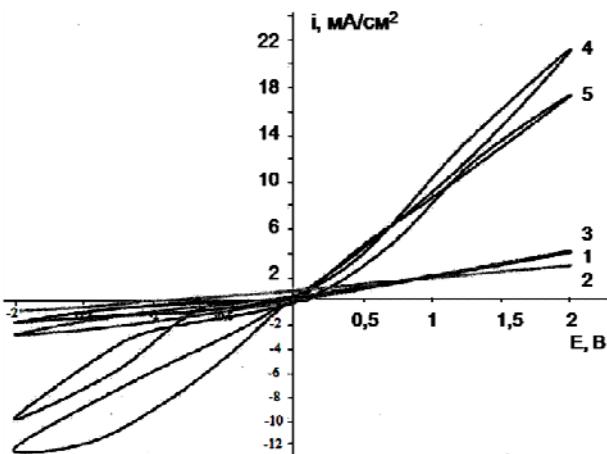


Рис. 1. Циклические потенциодинамические кривые модифицированного медного электрода в растворе валина при скорости развертки потенциала 80 мВ/с: 1 – до модификации поверхности; 2 – с медным покрытием; 3 – с графитовым покрытием; 4 – с цинковым покрытием; 5 – с покрытием из сплава Zn – Cu

Fig. 1. Cyclic potentiodynamic curves of copper modified electrode in a solution of valine at the rate of potential sweep of 80 mV/s: 1- before surface modification; 2 - with copper coating; 3 - with graphite coating; 4 - with zinc coating; 5 - coated with alloy of Zn – Cu

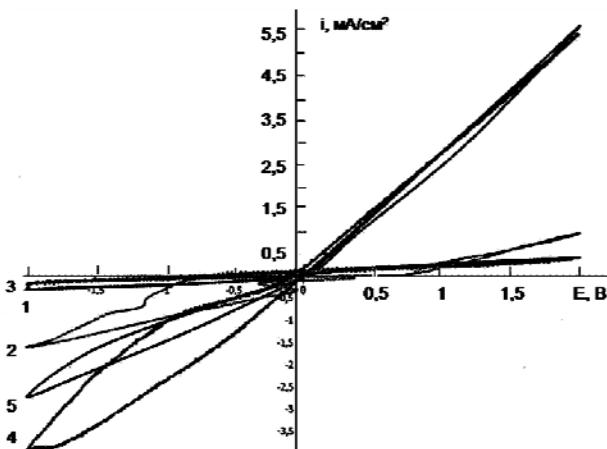


Рис. 2. Циклические потенциодинамические кривые модифицированного медного электрода в растворе лейцина при скорости развертки потенциала 80 мВ/с: 1 – до модификации поверхности; 2 – с медным покрытием; 3 – с графитовым покрытием; 4 – с цинковым покрытием; 5 – с покрытием из сплава Zn – Cu

Fig. 2. Cyclic potentiodynamic curves of copper modified electrode in a solution of leucine at the rate of potential sweep of 80 mV/s: 1- before surface modification; 2 - with copper coating; 3 - with graphite coating; 4 - with zinc coating; 5 - coated with alloy Zn – Cu

исходный Си-электрод < графитированный Си-электрод < медненная медь Cu(Cu) << Cu с медно-цинковым покрытием Cu(Cu-Zn) < Cu с цинковым покрытием Cu(Zn). При этом в растворе валина (рис. 1) плотность тока примерно в 4 раза выше (достигает 22 mA/cm² в анодной области и 12 mA/cm² – в катодной), чем в растворах лейцина и метионина (рис. 2, 3). Таким образом, для всех исследован-

ных аминокислот определяющим в кинетике процессов является длина R-цепи и присутствие на поверхности Си-электрода цинка.

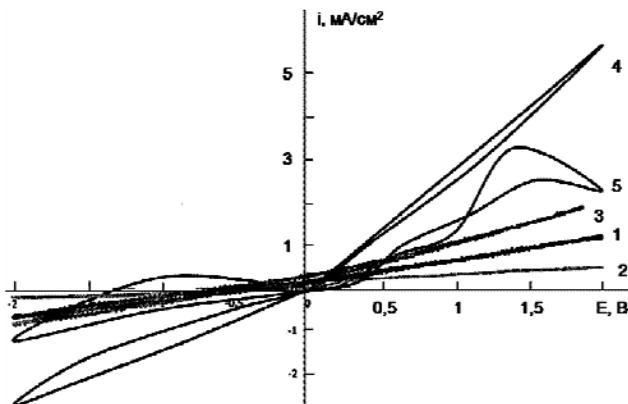


Рис. 3. Циклические потенциодинамические кривые модифицированного медного электрода в растворе метионина при скорости развертки потенциала 80 мВ/с: 1 – до модификации поверхности; 2 – с медным покрытием; 3 – с графитовым покрытием; 4 – с цинковым покрытием; 5 – с покрытием из сплава Zn – Cu

Fig. 3. Cyclic potentiodynamic curves of copper modified electrode in a solution of methionine at a rate of potential sweep of 80 mV/s: 1- before surface modification; 2 - with copper coating; 3 - with graphite coating; 4 - with zinc coating; 5 - coated with alloy of Zn – Cu

Характерно, что для модифицированных Си-электродов наблюдается излом в области перехода из катодной области потенциалов в анодную и возрастание углового коэффициента наклона $\Delta i / \Delta E$ в указанной выше последовательности:

$$\text{Cu} < \text{Cu}(\text{Cu}), \text{Cu}(\text{C}) << \text{Zn}-\text{Cu}(\text{Cu}) < \text{Zn}(\text{Cu}).$$

Для покрытий, содержащих цинк (кр. 4, 5, рис. 1-3), зафиксированы петли гистерезиса как в катодной, так и в анодной области потенциалов, которые указывают на возрастание роли диффузии в твердой фазе [6]. В растворе лейцина влияние твердофазной диффузии становится заметным и в случае Си-электрода с медным покрытием.

Таким образом, состояние поверхности и, в частности, природа материала поверхностного слоя электрода оказывают значительное влияние на процесс адсорбции аминокислот и позволяют предположить их участие в электрохимическом процессе в виде комплексов в растворе и поверхностных комплексов. Накопление последних на электроде приводит к усилению роли твердофазной диффузии и возрастанию степени необратимости процесса в катодной области. Это согласуется с литературными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бяллозор С.Г., Сконецки Э. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 12. С. 1578-1583;
Byallozor S.G., Skonetski E. // Elektrokhimiya. 1981. V. 17. N 12. P. 1578-1583 (in Russian).

2. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 3. С. 280-284; Nikitenko V.N., Litovchenko K.I., Kublanovskiy V.S. // Elektrokhimiya. 1980. V. 16. N 3.P. 280-284 (in Russian).
3. Березин Н.Б., Гудин Н. В., Чевела В.В. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 6. С. 961-966; Berezin N.B., Gudin N.V., Chevela V.V. // Zashchita metallov. 1992. V. 28. N 6. P. 961-966 (in Russian).
4. Будникова Ю.Г., Грязнова Т.В., Краснов С.А. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 11. С. 1291-1296; Budnikova Yu.G., Gryaznova T.V., Krasnov S.A. // Elektrokhimiya. 2007. V. 43. N 11. P. 1291-1296 (in Russian).
5. Иванов С.В., Троцюк И.В., Манорик П.А. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 7. С. 707-712; Ivanov S.V., Trotsuk I.V., Manorik P.A. // Elektrokhimiya. 1995. V. 31. N 7. P. 707-712 (in Russian).
6. Keenan A.G., Webb Ch.A., Kramer D.A., Compton K.G. // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 12. P. 179.
7. Яцимирский К.Б. Проблемы бионеорганической химии. М.: Знание. 1976. 60 с.; Yatsimirskiy K.B. Problems of bio-inorganic chemistry. M.: Znanie. 1976. 60 p. (in Russian).
8. Абросимов В.К., Чумакова Р.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С.994-997; Abrosimov V.K. Chumakova R.V. // Zhurn. Fiz. Khimii. 1998. V. 72. N 6. P. 994-997 (in Russian).
9. Красилова Е.В., Елисеева Т.В., Орос Г.Ю. // Физико-химия поверхности и защита матер. 2011. Т. 47. № 1. С. 36-40; Krasilova E.V., Eliseeva T.V., Oros G.Yu. // Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. 2011. V. 47. N 1. P. 36-40 (in Russian).
10. Кравцов В.И., Никифоров Т.Г. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 3. С.286-292; Kravtsov V.I., Nikiforov T.G. // Elektrokhimiya. 2008. V. 44. N 3. P. 286-292 (in Russian).

Кафедра химических технологий

УДК 666.32: 66.067.8.081.3: 665.327.3

П.Б. Разговоров, Р.С. Нагорнов, М.П. Разговорова, О.В. Гречин

РЕГУЛИРОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЬЮ ВЛИЯНИЯ НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ ОЛИВКОВОГО МАСЛА

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

При активации порошков голубой и розовой глины растворами уксусной кислоты и технической соды происходит образование и изменение количества кислотных и основных центров за счет контакта поверхности с активирующим агентом. Преобладание в глине соответствующих центров зависит от типа активирующих добавок или является результатом совместного их присутствия в композиции. Наличие таких центров влияет на сорбционную способность указанных материалов в отношении различных примесных ингредиентов оливкового масла.

Ключевые слова: голубая глина, розовая глина, рК спектры, ИК спектры, оливковое масло, примесные ингредиенты, свободные жирные кислоты, перекисные соединения

ВВЕДЕНИЕ

Нерафинированное оливковое масло поступает в Российскую Федерацию из стран со средиземноморским типом климата (Греция, Испания) и завоевывает все большую популярность среди населения благодаря положительному влиянию, сказывающемуся на восстановлении клеток и оздоровлении работы печени. Тем не менее, наличие в указанном масле примесных ингредиентов – восков, избыточных свободных жирных кислот (СЖК), перекисных соединений (ПС) и др. – негативно сказывается на усвоении

организмом человека ценных биологически активных веществ. Известно [1-5], что для извлечения таких ингредиентов из маслосодержащих сред могут применяться так называемые «затравочные» [1, 2] (или сорбционные [3-5]) материалы, контакт с которыми в периодическом режиме либо в реакторе проточного типа [6, 7] обеспечивает степень биологической чистоты масла, необходимую для решения насущных вопросов биохимии и медицины. В этой связи представляется актуальной задача подбора недефицитных и относительно недорогих сорбционных материалов [8-10], добы-

ваемых в зонах географической близости к регионам потребления готового продукта (Центральный, Центрально-Черноземный районы, Южный Федеральный округ). Главной целью настоящего исследования явилось изучение возможности воздействовать на кислотно-основные свойства алюмосиликатной поверхности и достижение повышенного сорбционного эффекта в отношении примесей оливкового масла, обладающих различным химическим составом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных образцов для регулирования кислотно-основных свойств использовали порошки апробированных ранее голубой [10] и розовой глин (ООО «ПолиСервис-М», Москва, ТУ 9158-003-47308774-00). Методическая часть эксперимента сводилась к тому, что 1 г природного или предварительно активированного образца глины вводили в 100 мл дистиллированной воды и по истечении 3-5 мин, при постоянном перемешивании, фиксировали значение pH 1 %-й суспензии на приборе «Мультитест ИПЛ-311». Добавляли некоторое количество 0,1 н. соляной кислоты – до тех пор, пока pH достигнет значения 2,5-3,0. После этого аликвоту титровали с использованием 0,1 н. гидроксида калия и определяли в соответствующих точках титрования количество ионов водорода, переходящих в фазу субстрата (в расчете на 1 г) [11]:

$$n_b(pH) = \frac{(C_{HCl}V_0 - C_{KOH}V) - [H^+](V_0 + V)}{m}, \quad (1)$$

где C_{HCl} – молярная концентрация HCl в исходном растворе субстрата; V_0 – объем аликвоты, мл; C_{KOH} – молярная концентрация добавляемого титранта; V – объем добавляемого титранта, мл; $[H^+]$ – концентрация ионов водорода при данном значении pH; m – масса субстрата в аликвоте, г.

Для активации алюмосиликатных материалов использовали уксусную кислоту (УК, 6%-й раствор) [5, 12] и техническую соду. С целью осуществления кислотной активации 500 г отмыченного и высушенного образца глины смешивали с раствором УК в течение 60 мин при отношении Т:Ж = 1:1, после чего полученную массу выдерживали в сушильном шкафу (температура 110-120 °C) в течение 5 ч и измельчали в ступке до получения тонкодисперсного порошка. Кислотно-щелочную активацию осуществляли путем дополнительного введения (к раствору УК) технической соды (1:10) и воды в количестве 15-18% от общей массы с последующим перемешиванием, получением однородной массы и выдержкой в сушильном шкафу при температуре 110-120 °C.

После построения кривых титрования поверхности природных и активированных глин путем компьютерной обработки в программе Origin получали гистограмму, на которой величина столбцов пропорциональна концентрации (мольной доле) активных центров на поверхности алюмосиликатного сорбента при определенном значении pH.

Для получения дифрактограмм на приборе ДРОН-2,0 (CuK_α -излучение) сухие навески (0,5 г) природных и активированных образцов глины соответствующего цвета помещали в агатовую ступку вместимостью 25-30 см³; растирали содержимое пестиком до исчезновения комков, добавляли 5 см³ дистиллированной воды и перемешивали в течение 5-10 с; отбирали пипеткой 1,2 см³ суспензии глинистого материала, переносили на предметное стекло и высушивали на воздухе в течение 1 сут; готовый препарат укрепляли в держателе прибора и производили съемку при эффективном угле рассеяния рентгеновских лучей $2\Theta = 2-42^\circ$ со скоростью 1 град/мин.

Инфракрасные (ИК) спектры образцов глинистых материалов снимали на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в диапазоне волновых чисел 4000-400 см⁻¹. Для оценки сорбционной активности природные и активированные материалы (1,0 мас. %, или 9 г/л) контактировали с нерафинированным оливковым маслом при комнатной температуре в течение 1-6 ч, после чего определяли кислотное (к.ч.), перекисное (п.ч.) и цветное числа (ц.ч.) отделенной на фильтре жидкой фазы [13].

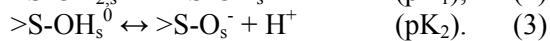
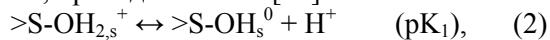
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При компьютерной обработке кривых потенциометрического титрования изучаемых образцов и последующего построения гистограмм получены pH спектры, представляющие собой зависимость мольной доли присутствующей на поверхности частиц дисперсной фазы кислотно-основной группы от величины pH, характеризующей данную группу в виде пика (или дискретной линии) [14].

Поскольку голубая глина, кроме основного породообразующего минерала – кварца (около 50%) (кристаллическая структура представлена кремнекислородными тетраэдрами), содержит значительное количество монтмориллонита (до 35%), построенного из одного алюмокислородного слоя тетраэдров и двух слоев кремнекислородных октаэдров, на гистограмме наблюдается довольно интенсивная линия при pH вблизи 7,0 (рис. 1а). Наличие ее предполагает присутствие на поверхности глины центров нейтрального характера. Для таких центров характерно проявление как

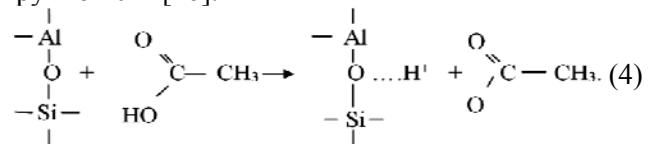
кислотных, так и и основных свойств, что объясняется сопоставимым количеством тетраэдров и октаэдров, задействованных в построении молекул голубой глины.

На рис. 1а четко просматривается серия наиболее интенсивных линий при рК в области 5,0-6,0. Это подчеркивает, что в образце преобладают кислотные брёнстедовские центры, которые образуются при сдвиге электронной плотности от атома водорода на орбиталь кислорода у вершинных гидроксильных групп в тетраэдрах [15], обеспечивающих кристаллическую структуру материала природной голубой глины. Наличие же крайних, гораздо менее интенсивных пиков в области 3,3-4,0 и при рК около 9,2 можно объяснить реакциями, приведенными в [14]:



Как видно из рис. 1б, в рК спектре образца голубой глины после обработки уксусной кислотой (УК) значительно снижается интенсивность

линий в области 5-7; отчетливо прослеживается лишь слабая полоса, охватывающая рК в диапазоне 5,7-6,0. С другой стороны, достаточно активны линии при рК от 1,8 до 4,3, что коррелирует с увеличением количества на поверхности образца голубой глины кислотных брёнстедовских центров. За счет отдачи протона H^+ -центр становится основным и может вновь присоединять протон с восстановлением кислотных свойств, что и происходит при взаимодействии с гидроксильной группой УК [16]:



При полном переходе электрона от атома водорода на орбиталь кислорода происходит образование основных центров Льюиса, в которых атом кислорода способен отдавать электронную пару; при этом связь «элемент – кислород» упрочняется.

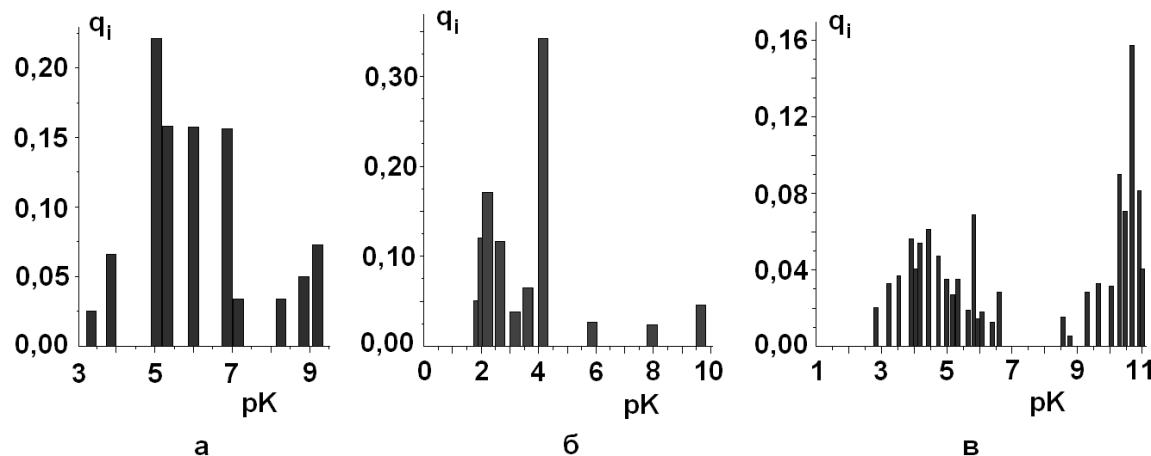
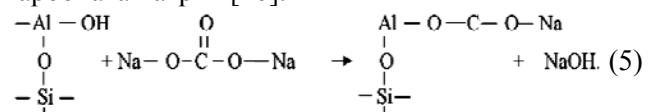


Рис. 1. рК спектры для образцов природной голубой глины (а) и таковой после обработки УК (б) и кислотно-щелочной активации (в)

Fig. 1. pK spectra of samples of natural blue clay before (a) and after treatment with acetic acid (b) and acid-base activation (c)

Последующая активация голубой глины щелочным реагентом – карбонатом натрия (кислотно-щелочная активация, раствор УК + техническая сода) приводит к тому, что в рК спектре прослеживаются интенсивные линии в области рК 10-11 (рис. 1в), не характерные для рассмотренных ранее спектров (рис. 1а, б). Кроме того, на рис. 1в можно наблюдать массу активных линий средней интенсивности при рК в диапазоне 3-6, что свидетельствует о высокой концентрации кислотных брёнстедовских центров. Линии же рК при 10-11 указывают на присутствие на поверхности активированной глины центров, возникающих при сдвиге электронной плотности от атома элемента на орбиталь кислорода, что отвечает упрочнению связи в OH-группе и увеличению

основности по Брёнстеду [15]. При полном переходе электрона от металла на орбиталь кислорода происходит отрыв OH-группы и образование кислотных центров Льюиса, которые в дальнейшем могут взаимодействовать с концевым кислородом карбоната натрия [16]:



Таким образом, можно утверждать, что на поверхности природной голубой глины имеются одновременно и кислотные, и основные центры. При активации алюмосиликата происходит увеличение количества кислотных и основных центров за счет контакта поверхности с активи-

рующим агентом; при этом изменяются свойства не только центров, непосредственно участвующих в активации, но и соседних центров. Эти изменения должны оказывать селективное влияние на сорбционную способность природного алюмосиликата в отношении примесных ингредиентов неодинаковой химической природы, присутствующих в маслосодержащих средах.

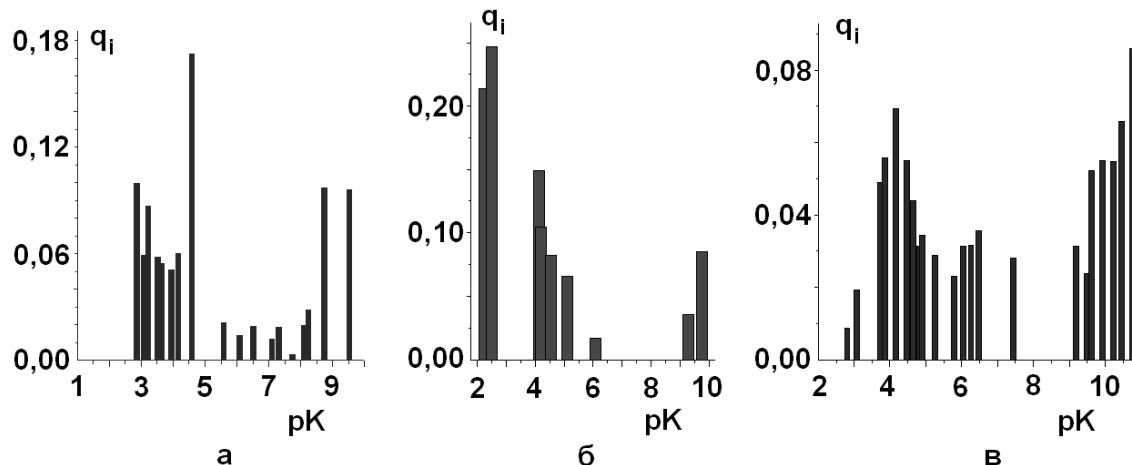


Рис. 2. pK спектры для образцов природной розовой глины (а) и таковой после обработки УК (б) и кислотно-щелочной активации (в)

Fig. 2. pK spectra of samples of natural pink clay before (a) and after treatment with acetic acid (б) and acid-base activation (в)

Как видно из рис. 2а, в pK спектре природной розовой глины наблюдается множество линий в областях 2,8-4,6 и 8,7-9,5; наиболее интенсивная из них обнаружена вблизи 4,5. Поскольку кристаллическая структура кварца представлена кремнекислородными тетраэдрами, а сапонит и каолинит также содержат в своей структуре тетраэдры, линии при pK в диапазоне 2,8-4,6 отвечают бренстедовским кислотным центрам на поверхности указанного природного материала. С одной стороны, вершинные OH-группы тетраэдров кварца обладают высокой склонностью к отдаче протонов; кроме того, возможность изоморфного замещения Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрических листах сапонита также способствует увеличению бренстедовской кислотности изучаемого образца [17]. Проявление же интенсивных линий в области 8,7-9,5 связано с участием в построении частиц твердой фазы алюмокислородных и магнийкислородных октаэдров (в составе сапонита и каолинита). Поверхность розовой глины при этом насыщена кислородом, экранирующим заряд катиона металла, вследствие чего кислотная сила такого катиона снижается. В то же время вершинные OH-группы, обладая выраженными основными свойствами, образуют соответствующие бренстедовские центры, не выявленные в полной мере при анализе pK спектра образца природной голубой глины.

При анализе гистограмм установлено наличие кислотных и основных групп различного вида и на поверхности розовой глины (ООО «ПолиСервис-М», Москва), содержащей, согласно данным рентгенофазового анализа, кварц (65-75%), сапонит и каолинит (до 10-15%).

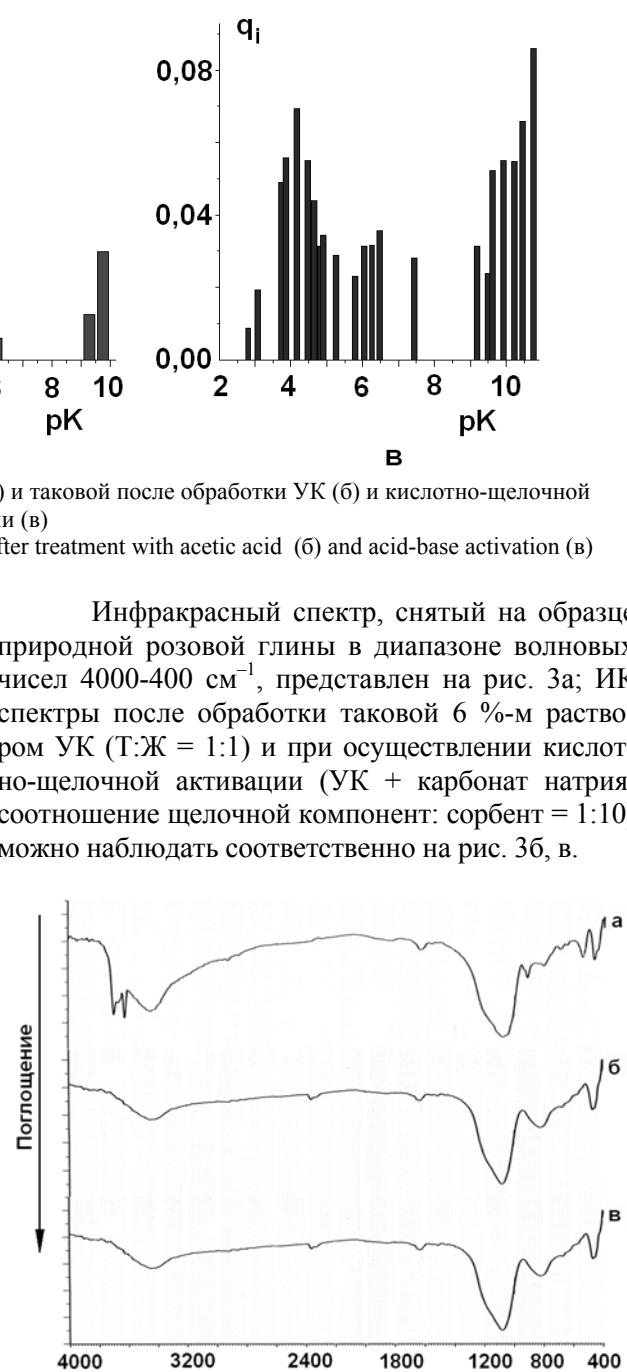


Рис. 3. Инфракрасные спектры для образцов природной розовой глины (а) и таковой после обработки УК (б) и кислотно-щелочной активации (в) при температуре 20 °C

Fig. 3. Infrared spectra of samples of natural pink clay before (a) and after treatment with acetic acid (б) and after acid-base activation (в) at temperature of 20 °C

При анализе ИК спектра, приведенного на рис. 3б, выявлено, что обработка природной розовой глины раствором УК, во-первых, приводит к вырождению в области 3700-3620 см^{-1} спектральных полос, отвечающих синфазным валентным колебаниям поверхностных и внутренних гидроксильных групп, что свидетельствует о резком снижении количества последних в результате кислотной активации. Взамен следует ожидать возникновения новых кислотных центров Льюиса, образованных трехкоординированными атомами алюминия и атомом кремния с избыточным положительным зарядом. Во-вторых, весьма вероятно, деформируется каркас тетраэдрических структур со связями Si—O, в пользу чего говорит исчезновение пика при 538 см^{-1} , отвечающего смешанным деформационным колебаниям связей Si—O и Al—O(H).

В самом деле, согласно данным потенциометрического титрования поверхности образца и анализа рК спектра, представленного на рис. 2б, активация розовой глины раствором УК приводит к выявлению целого ряда довольно интенсивных линий в области 2,2-2,6. Это свидетельствует в пользу высказанной выше гипотезы образования на поверхности указанного алюмосиликатного сорбента новых центров как закономерного итога взаимодействия основных протоакцепторных центров Брёнстеда с органической кислотой. Интенсивность полос в области рК 4–5 также остается высокой.

Из рис. 2в хорошо видно, что при активации розовой глины раствором УК и карбонатом натрия в рК спектре наблюдаются характерные линии в областях 2,8-5,0 и 9,0-10,7, наличие которых объясняется присутствием на поверхности взаимосвязанных друг с другом кислотных и основных центров Брёнстеда и Льюиса. Дополнительный анализ ИК спектров, приведенных на рис. 3б и в, указывает на образование новой, пусть и слабой, полосы в области 2360-2320 см^{-1} при последовательной обработке природной розовой глины УК (Т:Ж = 1:1) и щелочным активирующим агентом (Na_2CO_3). Эту полосу следует трактовать как результат увеличения концентрации групп, полученных за счет координации атомарного кислорода C—O-связи к атому металла на поверхности частиц твердой фазы. Следовательно, связывание кислотных и основных центров Брёнстеда и Льюиса на поверхности изучаемой розовой глины может осуществляться по механизму (5) и описывается реакцией взаимодействия кислотных центров Льюиса с концевым кислородом карбоната натрия [16].

Таким образом, набор центров разных типов, силы и концентрации формирует дискретно-

локальный кислотно-основный спектр, индивидуальный для каждого образца глины. Картина представленных спектров обусловлена структурой изучаемых сорбентов и характером активирующей добавки. Активация алюмосиликатов приводит к возрастанию количества кислотных и основных центров на их поверхности, благодаря чему селективная адсорбция примесных ингредиентов из растительных масел должна протекать более интенсивно.

Действительно, сравнение результатов обработки оливкового масла («Олив Лайн», Мадрид, Испания; к.ч. = 2,18 мг КОН/г, п.ч. = 1,5 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг и ц.ч. = 50 мг I₂/100 мл) вышеуказанными алюмосиликатными материалами подтверждает, что осуществление их кислотно-щелочной активации приводит к повышению степени очистки маслосодержащей среды от свободных жирных кислот с 26 до 40%, извлечения ПС – до 0,9 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг масла, а суммарных компонентов пигментного комплекса масла – с 2-4 до 10 мг I₂ /г сорбента.

ЛИТЕРАТУРА

- Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Козлов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 1. С. 34-37;
Razgoverov P.B., Sitanov S.V., Kozlov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 1. P. 34-37 (in Russian).
- Разговоров П.Б., Прокофьев В.Ю., Разговорова М.П. // Химия растит. сырья. 2013. № 2. С. 207-212;
Razgoverov P.B., Prokofiev V.Yu., Razgoverova M.P. // Khimiya rastitelnogo syriya. 2013. N 2. P. 207-212 (in Russian).
- Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Шушкина Е.А., Ильин А.П. // Стекло и керамика. 2007. № 8. С. 29-32;
Prokofiev V.Yu., Razgoverov P.B., Smirnov K.V., Shushkina E.A., Iljin A.P. // Steklo i keramika. 2007. N 8. P. 29-32 (in Russian).
- Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В. // Химия растит. сырья. 2007. № 4. С. 111-116;
Razgoverov P.B., Sitanov S.V., Prokofiev V.Yu., Smirnov K.V. // Khimiya rastitelnogo syriya. 2007. N 4. P. 111-116 (in Russian).
- Разговоров П.Б. Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов. Автореф. дис. ... д.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2008. 32 с.; Razgoverov P.B. Scientific bases of creation of the composite materials from technical and natural silicates. Extended abstract of dissertation for doctor degree on technical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2008. 32 p. (in Russian).
- Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н., Куходль К.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 89-92;
Prokofiev V.Yu., Razgoverov P.B., Zakharov O.N., Kukhol K.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 89-92 (in Russian).

7. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Ильин А.П. Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов. М.: КРАСАНД. 2012. 320 с.; Prokofiev V.Yu., Razgoverov P.B., Ilyin A.P. Fundamentals of physical-chemical mechanics of extruded catalysts and sorbents. M.: KRASAND. 2012. 320 p. (in Russian).
8. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Ильин А.П., Шушкина Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 56-59; Prokofiev V.Yu., Razgoverov P.B., Smirnov K.V., Ilyin A.P., Shushkina E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 6. P. 56-59 (in Russian).
9. Захаров О.Н., Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Развина Ж.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 87-90; Zakharov O.N., Prokofiev V.Yu., Razgoverov P.B., Razina Zh.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 2. P. 87-90 (in Russian).
10. Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 12. С. 72-74; Razgoverov P.B., Nagornov R.S., Razgoverova M.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 12. P. 72-74 (in Russian).
11. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 831-836; Ryazanov M.A., Dudkin B.N. // Kolloid. Zhurn. 2003. V. 65. N 6. P. 831-836 (in Russian).
12. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 65-69;
13. Prokofiev V.Yu., Razgoverov P.B., Zakharov O.N., Ilyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 65-69 (in Russian).
14. Разговоров П.Б., Козлов В.А., Никифорова Т.Е. Биохимия и товароведение масличного сырья и пищевых жиров: учеб. пособие. Ч. 2. Иваново: ИГХТУ. 2001. 72 с.; Razgoverov P.B., Kozlov V.A., Nikiforova T.E. Biochemistry and commodity oilseeds and edible fats: textbook. Part 2. Ivanovo: ISUCT. 2001. 72 p. (in Russian).
15. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н., Лоухина И.В. // Ежегодн. ин-та химии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар. 2006. С. 97-99; Ryazanov M.A., Dudkin B.N., Loukhina I.V. // Yearbook of Inst. Khim. Komi NTs UB RAS. Syktyvkar. 2006. P. 97-99 (in Russian).
16. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учеб. пособие. Томск: Томск. политех. ун-т. 2011. 85 с.; Ikonnikova K.V., Ikonnikova L.F., Minakova T.S., Sarkisov Yu.S. Theory and practice of pH-metric determination of acid-base properties of solid surfaces: textbook. Tomsk: Tomsk. Polytekh. Univ. 2011. 85 p. (in Russian).
17. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б. // Химия растит. сырья. 2010. № 2. С. 159-164; Prokofiev V.Yu., Razgoverov P.B. // Khimiya rastitelnogo syriya. 2010. N 2. P. 159-164 (in Russian).
18. Hensen Emiel J.M., Produval Dilip G., Lighthart Michel D.A.G., van Veen Rob J.A., Rigutto Marcelo S. // J. Phys. Chem. 2010. V. 114. P. 8363-8374.

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии

УДК 661.143+543.51

А.Г. Чередниченко, Р.И. Аветисов, А.А. Аккузина, И.Х. Аветисов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА И ОЧИСТКИ ТРИ-(8-ОКСИХИНОЛЯТА) АЛЮМИНИЯ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева)
e-mail: aich@rctu.ru

Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой исследован процесс распределения неорганических примесей при синтезе и очистке три-(8-оксихинолята)алюминия. Установлены источники загрязнений конечного продукта и проведено усовершенствование технологического процесса для улучшения его качества.

Ключевые слова: масс-спектрометрический анализ, органические люминофоры, ОСИД-технология

В рамках исследований по созданию отечественной технологии органических электролюминесцентных веществ нами был разработан метод и технологическая схема получения три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия для производства

светоизлучающих слоев в ОСИД(OLED)-устройствах [1-2]. Особенностью ОСИД-технологии является использование в качестве исходных люминесцентных материалов органических и координационных соединений высокой степени чистоты

и определенного примесного состава [3-4]. Поэтому контроль качества синтезируемого люминофорного сырья для ОСИД-технологии является актуальной задачей. Для ее решения необходимо иметь надежную аналитическую базу, а также знать источники возможных загрязнений и пути их попадания в конечный продукт. Решение этих задач позволяет определить направление дальнейшего совершенствования технологии с целью повышения качества конечной продукции.

Предложенный метод синтеза и очистки электролюминесцентных материалов основан на реакции солей металлов III группы периодической системы с 8-оксихинолином в среде изопропилового спирта при температуре 50 °C с контролируемым показателем pH среды (9,0-10,0). Процесс производства эмиссионного соединения в этом случае состоит из четырех технологических стадий:

стадия подготовки сырья (очистка 8-оксихинолина, изопропилового спирта и *n*-гексана);

стадия синтеза (реакция синтеза и выделение полученного продукта фильтрованием);

стадия очистки целевого продукта (промывка растворителем, экстракционная очистка *n*-гексаном, сублимационная очистка в вакууме, выделение чистого продукта);

стадия выпуска готового продукта (сушка, анализ качества и фасовка).

Источниками загрязнений конечной продукции различными примесями в этом случае могут являться исходные вещества, материалы, растворители и технологическое оборудование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Причины загрязнения конечных люминесцентных продуктов неорганическими примесями выявляли путем проведения анализа образцов проб, отобранных на различных технологических стадиях, методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Аналитические измерения проводили с помощью прибора «NexION 300D ICP-MS» фирмы «Perkin Elmer instruments» (США) с системой микроволнового разложения пробы Berghof Microwave Digestion System speedwave four (фирмы Bergof, США).

Первоначально было проанализировано качество исходных веществ, поступающих на стадию синтеза (таблица).

Содержание основного вещества (C, масс.%) в исходном нитрате алюминия (таблица) оказалось достаточно высоким 99,9890 мас.%, хотя в значительных количествах присутствовали примеси «легких» и «средних» по массе элементов. Контроль качества используемых растворителей в рассматриваемой технологии имеет очень важное

значение для управления процессом формирования примесного состава конечного вещества. Даже при низком содержании определенные примеси, из-за значительных объемов использования растворителя, могут наследоваться и накапливаться в целевом продукте. Так исходный изопропанол и *n*-гексан содержат в заметных количествах Ba, Mg, Br, K, Li. Введение в технологическую схему стадии очистки этих растворителей методом простой перегонки под атмосферным давлением значительно уменьшило концентрацию основных примесей, но способствовало увеличению содержания кремния до уровня 4·10⁻³ мас.%. Анализ образцов из двух партий сублимационно очищенного 8-оксихинолина показал, что их чистота по примесным элементам соответствует 99,9991 мас.% и 99,9987 мас.%. Эти показатели полностью отвечают требованиям рассматриваемой технологии.

Таблица
Распределение неорганических примесей в исходных материалах

Table. Distribution of inorganic impurities in raw materials

Элементы	изопропанол	<i>n</i> -гексан	NH ₄ OH	Al(NO ₃) ₃
	10 ⁻⁹ , г/мл			
Li	6149,6	2635,5	2008,0	108,0
Al	0	892,8	3571,3	matrix
Si	16923,6	112,0	0	14602,5
K	18219,5	6549,4	7383,0	565,8
Na	411,0	486,8	121,6	12125,2
Ca	0	12905,9	4301,9	401,5
Ga	0	205,4	0	0
W	0	0	0	491,3
As	0	0	0	243,8
Se	0	5172,4	0	12118,1
Br	23680,8	7104,2	4736,1	436,0
Cr	11,4	0	5,8	2,27
Rb	0	0	47,01	0
Sr	246,6	0	0	8,2
Y	19,8	0	0	142,3
Ag	13,1	60,9	48,7	9,7
I	6026,0	154,5	4326,3	122,2
Cs	0	11,0	143,6	0
Ba	2951,1	1791,1	776,1	48922,5
Ce	4,2	0	0	0
Pr	0	2,8	0	16,4
Hg	468,4	1112,6	936,9	5,5
Bi	7,1	0	0	99,3
C, мас%	99,862	99,993	99,996	99,989

Однако состав примесей у этих образцов имеет существенные отличия. Так один из образцов может служить источником загрязнения конечного продукта щелочными металлами и барием, а другой – барием и кремнием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Совершенно неожиданно экстракция органических примесей н-гексаном на стадии очистки целевого продукта снизила содержание «тяжелых» элементов, но увеличила концентрацию примесей «легких» и «средних» элементов.

Анализ показал, что использование стеклянных фильтров Шотта, предусмотренное технологией для фильтрования осадков на стадиях выделения и очистки конечного продукта, отрицательно оказывается на его примесной чистоте из-за концентрирования «средних» по массе элементов. Применение для фильтрования осадков одноразовых стекловолоконных фильтров (GF/B Whatman) значительно улучшило качество целевого продукта. Следует отметить, что использование в синтезе стеклянной реакционной посуды прогнозируемо повлекло за собою загрязнение целевого продукта различными примесными элементами (Na, K, Fe, Zn, Zr, Sr, Pb и т.д.), от которых практически невозможно было избавиться экстракцией. Анализ полученных результатов на разных стадиях технологического процесса показал, что в процессе выделения и экстракционной очистки (без сублимации) в целевом продукте снижалась концентрация примесей «средне тяжелых» и «тяжелых» элементов, а концентрация «легких» и «средне легких» – возрасала.

Для финишной очистки целевого продукта в технологическом процессе была предусмотрена операция его сублимационной очистки в вакууме. По данным анализа в ходе вакуумной сублимации наблюдалась очистка три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) в основном от 8-оксихинолина. При этом общая чистота препаратов по неорганическим примесям неожиданно ухудшалась, т.к. примеси «легких» (Li, Na, K) и некоторых других элементов (Si, Ca, Ba, W) концентрировались в очищенном продукте. Поэтому для повышения качественных показателей целевого люминофора на сублимационную очистку необходимо подавать продукт с минимальным содержанием примесей «легких» элементов.

В свое время стадия экстракционной очистки н-гексаном была введена в технологическую схему для очистки координационного соединения от остаточного 8-оксихинолина и снижения нагрузки на последующие операции очистки. Однако именно на этом этапе в очищенном продукте концентрируются примеси «легких» элементов. В процессе исследований было показано, что на последующей операции сублимационной очистки (на первой низкотемпературной стадии) происходит эффективное разделение Alq_3 и остаточного 8-оксихинолина. Последний собирался в виде высокочистого продукта и мог повторно использоваться на стадии синтеза. В этом варианте использовать операцию экстракционной очистки становится нецелесообразно.

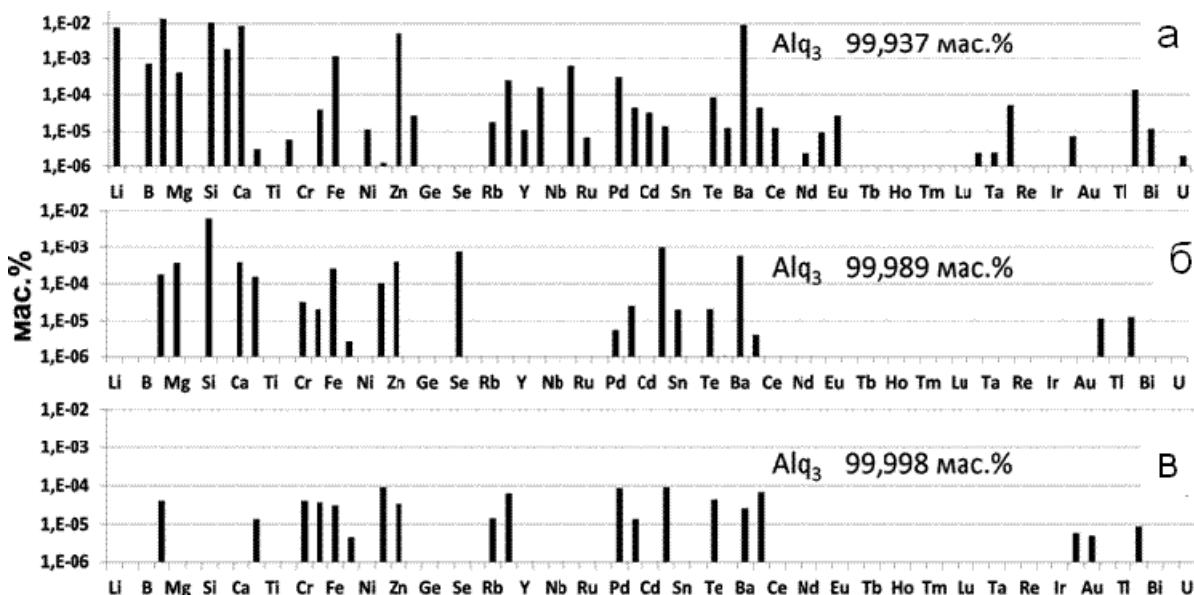


Рис. 1. Анализ примесного состава препаратов Alq_3 , полученных по схеме синтеза без сублимационной очистки (а), синтеза с сублимационной очисткой (б) и по оптимизированной схеме (в)

Fig. 1. Analysis of impurities composition in Alq_3 preparations produced without sublimation (a), with sublimation (b), by the optimized scheme (v)

Исключив из технологической схемы операцию экстракционной очистки и последующего фильтрования, мы оптимизировали производственный процесс и при использовании только сублимационной очистки получили конечный продукт более высокого качества (рисунок, в). Для минимизации примесей было также предложено максимально снизить контакт реакционной массы со стеклянной посудой, заменив ее тefлоновой или тefлонированной.

В результате синтезированные по модернизированной технологии образцы три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) имели чистоту по неорганическим примесям 99,998 мас.%. Этот результат является рекордным для отечественных препаратов такого состава.

Кафедра химии и технологии кристаллов

ЛИТЕРАТУРА

1. Зиновьев А.Ю., Чередниченко А.Г., Аветисов И.Х. Технология органических электролюминесцентных устройств. Теоретические основы и материалы. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. 62 с.; Zinov'yev A.Yu., Cherednichenko A.G., Avetisov I.Ch. Technology of organic electroluminescence devices. Theoretical foundations and materials. M.: MUCTR by Mendeleev. 2010. 62 p. (in Russian).
2. Avetisov R.I., Akkuzina A.A., Cherednichenko A.G., Khomyakov A.V., Avetisov I.Ch. // Doklady Chemistry. 2014. V. 454. Part 1. P. 6-8.
3. Mullen K., Scherf U. Organic Light-Emitting Devices. Wiley –VCH. 2006. 472 p.
4. So F. Organic electronics. Materials. Processing. Devices and Application. New York.: CRC Press. 2010. 568 p.

УДК 664. 959(043. 3)

М.Н. Порцель, В.Ю. Новиков, И.Н. Коновалова, Н.В. Долгопятова

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ХОНДРОИТИНА СУЛЬФАТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ МОРСКИХ ГИДРОБИОНТОВ

(Мурманский государственный технический университет)
e-mail: konovalova-mgtu@rambler.ru

Предложен способ очистки хондроитина сульфата из хрящевой ткани семги и северного ската, позволяющий получить препарат с массовой долей этого полисахарида 90-95%. Способ основан на электрохимическом осаждении хондроитина сульфата, образование гидрогеля, его стабилизации, промывке и сушке. Определена среднемассовая молекулярная масса, оптическая и поверхностная активность хондроитина сульфатов, произведенных по известной технологии и с использованием электрохимического осаждения.

Ключевые слова: морские гидробионы, хондроитина сульфат, электрохимическое осаждение, гидрогель

Хондроитина сульфат, содержащийся в хрящевой ткани, в настоящее время широко используется в качестве пищевой добавки при профилактике и лечении остеоартроза, в пищевой и косметической промышленности, медицине. Данний полисахарид относится группе сульфатированных гликозаминогликанов. Эти соединения представляют собой линейные полимеры, состоящие из последовательно соединенных дисахаридных единиц, каждая из которых содержит гексозамин и уроновую кислоту или галактозу. На рис. 1 представлено звено хондроитина сульфата.

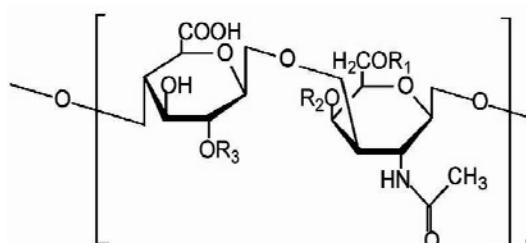


Рис. 1. Мономерное звено хондроитина сульфата: хондроитина сульфат А R_1 : H, R_2 : SO_3H , R_3 : H; хондроитина сульфат С R_1 : SO_3H , R_2 : H, R_3 : H

Fig. 1. The monomeric unit of chondroitin sulphate: chondroitin sulphate A R_1 : H, R_2 : SO_3H , R_3 : H; chondroitin sulphate C R_1 : SO_3H , R_2 : H, R_3 : H

Современные технологии получения хондроитина сульфата предполагают использование сырья из различных источников, однако в промышленных масштабах его получают, главным образом, из трахеи, носовой перегородки, а также хрящей акул и других рыб [1].

Согласно источникам [2-7], основные стадии получения хондроитина сульфата включают обезжикирование сырья, щелочной и ферментативный его гидролиз, выделение из раствора, дополнительную очистку и сушку. Возможные загрязняющие примеси препарата включают белок от исходной ткани, воду, связанную хондроитина сульфатом, органические растворители и молекулы, попадающие в препарат в ходе процесса очистки. Для повышения степени чистоты полученный препарат, содержащий хондроитина сульфат, растворяют в небольшом количестве воды и пропускают через ионообменную смолу [2] или добавляют активированный уголь [3].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе в качестве сырья использовали хрящевую ткань семги (*Salmo Salar*) и северного ската (*Amblyraja hyperborean*). За основу технологии выделения хондроитина сульфата взят способ, приведенный в патенте [3]. Растворение щелочерастворимых веществ, включая белки и хондроитина сульфат, проводили в NaOH с концентрацией 0,2 моль/дм³ при температуре 50 °C в течение 3 ч при постоянном перемешивании. Такие условия щелочного гидролиза позволяют предотвратить разрушение хондроитина сульфата.

После окончания щелочного гидролиза смесь нейтрализовали до pH 7 и отделяли нерастворившийся осадок фильтрованием.

В полученный после щелочной обработки и нейтрализации раствор добавляли ферментный препарат из гепатопанкреаса камчатского краба, согласно технологии, разработанной в ПИНРО (г. Мурманск) [8, 9].

Ферментативный гидролиз белков проводили при оптимальных для данного ферментного препарата температуре инкубационной смеси и продолжительности обработки (при использовании гепатопанкреаса камчатского краба температура составляла 45-55 °C, а продолжительность гидролиза 4-8 ч). Ферменты, обладающие протеолитической активностью, не оказывают влияния на хондроитина сульфат, содержащийся в гидролизате. Твердый осадок, полученный после ферментолиза, отделяли; полученный после щелочной и ферментативной обработки сырья гидролизат хрящевой ткани содержит продукты расщепления белков, соли, высокомолекулярные полисахари-

иды (хондроитина сульфат, гиалуроновую кислоту, дерматана сульфат, кератан сульфат).

Хондроитина сульфат осаждали из раствора при добавлении избытка осадителя – этилового спирта с концентрацией 96% в течение не менее 20 ч при -20±2 °C. Не растворимый в этаноле хондроитина сульфат начинает выпадать в осадок сразу после добавления этанола. Осадок отделяли центрифугированием при 5000 мин⁻¹ и температуре -3 °C; осадок высушивали при 60±5 °C до постоянной массы.

Массовую долю хондроитина сульфата в полученных препаратах определяли по цветной реакции уроновых кислот с карбазолом [10, 11]. Среднемассовую молекулярную массу хондроитина сульфатов определяли нефелометрическим методом [12].

Молекулярно-массовое распределение оценивали по результатам эксклюзационной ВЭЖХ на хроматографе LC-10A (Shimadzu, Япония) с использованием колонки TSKgel Alpha-M (TOSOH, Япония) и спектрофотометрического детектора SPD-10AVP. Элюент – вода, скорость потока – 1 мл/мин, длина волны детектора – 205 нм.

Оптическую активность растворов оценивали по [13] по углу вращения плоскости поляризации плоско поляризованного света, который измеряли на поляриметре СП-3 (Россия) на длине волны излучения паров натрия.

Поверхностную активность водных растворов хондроитина сульфата на границе с воздухом рассчитывали по зависимости поверхностного натяжения растворов от их концентрации. Поверхностное натяжение растворов определяли методом Вильгельми согласно [12].

Содержание воды в хондроитина сульфате определяли выпариванием при 100-105 °C [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для удаления белковых загрязнений из препаратов хондроитина сульфата нами был ранее разработан метод, основанный на использовании способности молекул хондроитина сульфата изменять гидродинамический радиус при изменении ионной силы раствора [15].

Белковые загрязнения удаляли путем последовательной ультрафильтрации гидролизата хрящевой ткани на мембранных с разным порогом задерживания (от 5 кДа до 100 кДа). Хондроитина сульфат, полученный по технологии с использованием ультрафильтрации, характеризуется более узким молекулярно-массовым распределением, диапазон которого можно контролировать на стадии мембранный обработки (рис. 2).

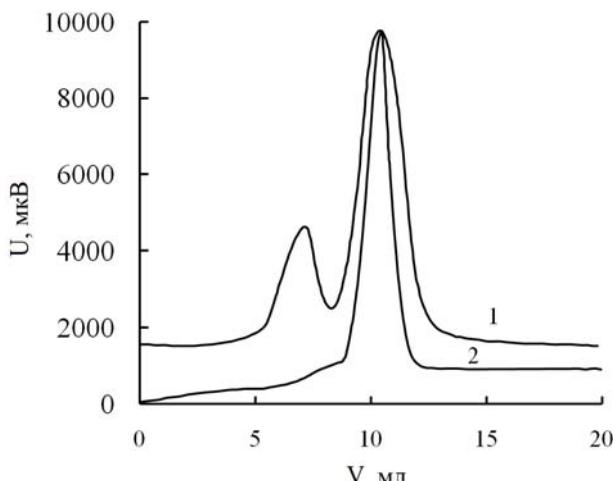


Рис. 2. Хроматограммы хондроитина сульфата, полученного разными способами; 1 – по известной технологии, 2 – с применением ультрафильтрации. U – сигнал детектора, мкВ, V – удерживаемый объем, мл

Fig. 2. Chromatograms of chondroitin sulphate obtained with different methods. 1 – on known technology, 2 – with application of ultra filtration. U – detector signal, μV , V – hold up volume, ml

Для получения препаратов хондроитина сульфата с высокой массовой долей основного вещества можно использовать электрохимический способ очистки препарата, предусматривающий проведение электрохимического осаждения с получением гидрогеля хондроитина сульфата.

Поскольку хондроитина сульфат лучше растворяется в щелочной, чем в кислой или нейтральной средах, электрохимическое осаждение проводили путем предварительного растворения препарата хондроитина сульфата в растворе NaOH с концентрацией 0,05 моль/дм³. Соотношение масс хондроитина сульфата и раствора щелочи составляло 1:100. Полученный таким образом раствор заливали в электролитическую ячейку.

Электролитическая ячейка представляла собой емкость, в которой расположены электроды и перемешивающее устройство. Анод был выполнен в форме цилиндра, расположенного у боковых стенок емкости, катод – в форме центрального стержня. Между катодом и анодом располагали рамную мешалку.

Для охлаждения реакционной смеси емкость была погружена в сосуд с проточной охлаждающей водой. Температура охлаждающей воды составляла 8 °С. Охлаждение смеси необходимо для более полного осаждения гидрогеля хондроитина сульфата на электроде.

Условия электрохимического осаждения предусматривали подачу на электроды постоянного напряжения 2,7 В (при напряжении менее 2,7 В осаждения хондроитина сульфата на электроде не наблюдалось). Плотность тока составляла 2,5 А/м², что было достаточно для проведения процесса

электрохимического осаждения. Более высокая плотность тока вызывала значительное выделение тепла и приводила к уменьшению выхода хондроитина сульфата на электроде.

Электролиз проводили при постоянном медленном перемешивании раствора между электродами в течение всего процесса электрохимического осаждения при скорости вращения мешалки 10-20 мин⁻¹ в течение 10 мин. Медленное перемешивание раствора помогает включить в процесс электрохимического осаждения весь объем раствора в ячейке. Перемешивание со скоростью более чем 20 мин⁻¹ срывает осаждающийся на электроде гидрогель хондроитина сульфата.

По окончании электролиза цилиндрический электрод с осажденным гидрогелем хондроитина сульфата переносили в сосуд с дистиллированной водой и промывали в течение 1-5 мин. Затем электрод переносили в сосуд с раствором 0,1 моль/дм³ хлороводородной кислоты для окончательного формирования осадка и стабилизации образовавшегося гидрогеля. Далее электрод с гидрогелем снова промывали дистиллированной водой.

Влажный гель срезали с поверхности электрода, сушили сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре не выше 60 °С. Полученный продукт измельчали в ступке. Целевое вещество – хондроитина сульфат – представляет собой белый аморфный порошок без запаха, гигроскопичный с массовой долей воды не более 10%.

Применение электрохимического осаждения позволило получить препараты с массовой долей хондроитина сульфата 90-95%.

Физико-химические свойства хондроитина сульфата сравнивали со свойствами хондроитина сульфата, полученного по известной технологии [3] и по технологии с использованием ультрафильтрационной очистки. Для сравнения были выбраны следующие показатели: среднемассовая молекулярная масса (ММ), оптическая ($[\alpha]^{20}_D$) и поверхностная активность (G) растворов хондроитина сульфата.

В табл. 1 приведены значения этих параметров для хондроитина сульфатов, выделенных из хрящевой ткани семги и северного ската.

Снижение поверхностной активности раствора хондроитина сульфата, полученного с применением процесса электрохимического осаждения или ультрафильтрационной очистки, по сравнению с G образцов, полученных по известной технологии, обусловлено, по-видимому, уменьшением количества остаточного белка в препаратах.

В [16] было установлено, что хондроитина сульфат, полученный из хрящевой ткани семги, может содержать А и С модификации хондроити-

на сульфата. Величина удельной оптической активности образцов хондроитина сульфатов, полученных с использованием для их очистки электрохимического осаждения, имеет значения, близкие к $[\alpha]^{20}_{D}$ для чистого препарата хондроитина сульфата С (от -12 до -18°) [17]. Небольшое отклонение $[\alpha]^{20}_{D}$ от этих значений по всей видимо-

сти обусловлено наличием в полученных препаратах некоторого количества хондроитина сульфата А (для него $[\alpha]^{20}_{D}$ составляет от -28 до -32°) [13]. В полученных препаратах хондроитина сульфата возможно содержаться мономеры – N-ацетилгалактозамин и глюкуроновая кислота, которые также влияют на величину $[\alpha]^{20}_{D}$.

Таблица 1

Среднемассовая молекулярная масса, оптическая и поверхностная активность хондроитина сульфата, полученного по известной технологии и технологии, включающей электрохимическое осаждение или ультрафильтрационную очистку

Table 1. Average molecular weight, optical and surface activity of chondroitin sulphate obtained with the known technology and technology including electro-chemical deposition or ultra filtration purification

Показатель	Известная технология		Технология, включающая электрохимическое осаждение		Технология, включающая ультрафильтрационную очистку
	ХС из хрящевой ткани семги	ХС из хрящевой ткани северного ската	ХС из хрящевой ткани семги	ХС из хрящевой ткани северного ската	
ММ, кДа	60	50	100	90	100
$[\alpha]^{20}_{D}, ^\circ$	-30,4	-40	-20,5	-20,5	-20,5
G, Дж·м/моль · 10^3	55,9	94,9	22,5	22,5	22,5

Характеристика хондроитина сульфатов, полученных из хрящевой ткани семги и очищенных с помощью электрохимического осаждения или ультрафильтрации в сравнении с требованиями технических условий ТУ «Хондроитина сульфат из тканей морских гидробионтов. Полуфабрикат», приведена в табл. 2.

Таблица 2
Характеристика хондроитина сульфата, полученного из хрящевой ткани семги

Table 2. Parameter of chondroitin sulphate obtained from salmon cartilaginous tissue

Наименование показателя	Требования ТУ 928013-00472182-11	ХС очищен с помощью ультрафильтрации	ХС очищен с помощью электрохимического осаждения
Массовая доля воды, % не более:	10	$9 \pm 0,5$	
Массовая доля хондроитина сульфата, % не менее	70	75 ± 5	92 ± 5
Массовая доля сульфатов, % не менее	15	17 ± 2	

ВЫВОДЫ

Показано, что с помощью электрохимического осаждения повышается степень очистки хондроитина сульфата, полученного из хрящевой ткани семги и северного ската. Применение элек-

трохимического осаждения позволяет получить препараты с массовой долей хондроитина сульфата 90-95%. Дополнительная очистка хондроитина сульфата способствует снижению поверхностной активности его растворов. Величина удельной оптической активности полученных хондроитина сульфатов близка к $[\alpha]^{20}_{D}$ для чистого препарата хондроитина сульфата С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lauder R.M., Huckerby T.N., Nieduszynski I.A. // Glycobiology. 2000. N 10. P. 393-401.
2. Khare A.B., Houliston S.A., Black T.J. US Patent 20040146993A1. IPC C12P019/30; A61K031/737 N 10/704866; publ. 29. 07. 2004.
3. Takai M., Kono H. US Patent 20030162744, IPC A61K 031/737, C08B 037/00. N 220539; publ. 28. 08. 2003.
4. Kevin R.S. US Patent US 5306311, IPC A61F 232 N 809003; publ. 26. 04. 1994.
5. Такагаки К. Патент РФ 2270023. МПК6 A61K35/60, A61K35/32 № 2002104499/13; опубл. 20. 09. 2003.
Takagaki K. RF Patent 2270023. МПК6 A61K35/60, A61K35/32 N 2002104499/13; publ. 20. 09. 2003 (in Russian).
6. Васюков С. Е., Кирьянов Н.А. Патент РФ. 2061485. МПК A61K35/22. № 92014708/14; опубл. 10. 06. 1996.;
Vasyukov S. E., Kir'yanov N.A. RF Patent 2061485. IPC A61K35/22. N 92014708/14; publ. 10. 06. 1996. (in Russian).
7. Tanashi E. Jap. Patent. WO/2004/039994, IPC A61K 47/36. N 2002-319418; publ. 13. 05. 2004.
8. Мухин В.А., Новиков В.Ю. Ферментативные белковые гидролизаты тканей морских гидробионтов: получение, свойства и практическое использование. Мурманск: ПИНРО. 2001. 97 с.;
Mukhin V.A., Novikov V.Yu. Enzymatic proteins of sea hydrobiont tissues: preparing, properties, and practical use. Murmansk: PINRO. 2001. 97 p. (in Russian).

9. Мухин В.А., Новиков В.Ю. // Прикл. биохимия и микробиол. 2001. Т. 37. № 5. С. 633-638;
Mukhin V.A., Novikov V.Yu. // Prikl. Biokhimiya i mikrobiol. 2001 . V. 37. N 5. P. 633-638 (in Russian).
10. Dische Z. // J. Biol. Chem. 1947. V. 167. N 1. P. 189-198.
11. Jo J.-H., Do J.-R., Kim Y.-M., Kim D.-S., Lee T.-K., Kim S.-B., Cho S.-M., Kang S.-N., Park D.C. // The Food Sci. Biotechnol. 2005. V. 14. N 5. P. 651-655.
12. Деркач С.Р. Нефелометрический метод анализа: Метод. указания к лабораторным работам по курсу колloidная химия. Мурманск: МГТУ. 2003. 23 с.;
Derkach S.R. Method of nephelometric analysis: Method. instructions to laboratory works on a colloidal chemistry course. Murmansk: MGTU. 2003. 23 p. (in Russian).
13. Государственная фармакопея СССР. Вып. 1. Общие методы анализа / сост. Бабаян Э. А. и др. / 11-е изд. М.: Медицина. 1987. 336 с.;
State pharmacopeia of the USSR. V 1 . General methods of the analysis / E. A. Babayan etc. / 11th prod. M.: Meditsyna. 1987. 336 p. (in Russian).
14. Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа : ГОСТ 7636-85. Введ. 01. 01. 1986. М.: Изд-во стандартов. 1985. 141 с.;
- Fish, sea mammals, sea invertebrates and products of their processing. Analysis methods: GOST 7636-85. since 01. 01. 1986. M. : Publishing house of standards, 1985. 141 p. (in Russian).
15. Новиков В. Ю., Порцель М. Н. Патент РФ 2458134. МПК A61K31/726, A61K31/737. № 2010153884/10; опубл. 10. 08. 2012. Б.И. 2012. № 22. С. 225
Novikov V.Yu., Portsel M.N. RF Patent 2458134. IPC A61K31/726, A61K31/737. N 2010153884/10; publ. 10. 08. 2012 (in Russian).
16. Крылов В.Б., Гречев А.А., Устюжанина Н.Е., Ушакова Н.А., Преображенская М.Е., Козлова Н.И., Порцель М.Н., Коновалова И.Н., Новиков В.Ю., Шашков А.С., Нифантьев Н.Э. // Изв. Акад. наук. Сер. Хим. 2011. № 4. С. 731-738;
Krylov V.B., Grachev A.A. Ustyuzhanina N.E., Ushakova N.A., Preobrazhenskaya M.E., Kozlova N.I. Portsel M.N., Konovalova I.N., Novikov V.Yu., Shashkov A.C., Nifantyev N.E. // Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim. 2011. N 4. P. 731-738 (in Russian).
17. Komano T. Studies on the chemical structure of mucopolysaccharides: Thesis of Dissertation. Kyoto: Kyoto University. 1962. 111 p.

Кафедра химии

УДК 621.867.4-492.2

И.И. Верлок, М.Н. Бакин, А.Б. Капранова

ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯХ ЧАСТИЦ СЫПУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В РАЗРЕЖЕННЫХ ПОТОКАХ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: compvii@rambler.ru, bmn-town@yandex.ru, kap@yars.free.net)

Анализируются экспериментальные результаты по определению угла распыливания (разбрасывания) частиц твердых дисперсных сред при взаимодействии со щеточными элементами, имеющими одностороннюю спиральную винтовую наливку на цилиндрической поверхности смесительного барабана, который вращается над движущейся горизонтальной лентой.

Ключевые слова: сыпучий материал, смешивание, смесительный барабан, щеточные элементы (била), угол распыливания (разбрасывания)

Применение системно-структурного анализа к решению проблемы проектирования смесительного оборудования для получения однородных твердых дисперсных смесей предполагает сравнение теоретико-экспериментальных исследований указанного процесса. Использование щеточных элементов в смесителях механического типа относится к одному из перспективных спо-

собов смешивания сыпучих материалов в дисперсных состояниях. С целью проведения экспериментальных исследований распределений частиц для сыпучих компонентов в разреженных потоках при взаимодействии со щеточными элементами создан опытный стенд (рис. 1). В качестве критериев указанных распределений сыпучих компонентов ($i=1, 2$), подаваемых в зазор между

вращающимся смесительным барабаном 1 со щеточными элементами 2 и движущейся лентой 3 в виде слоев 4, выбраны их массовые доли $m_i / \sum_i \Sigma_k m_{ik}$ в составе образованной смеси (с учетом разбиения по фракциям $k=1, \dots, n_j$) в ячейках фиксированной ловушки 5 с параллельными ячейками, расположенной вертикально за барабаном 1. Заметим, что щеточные элементы (била) имеют одностороннюю винтовую навивку на цилиндрической поверхности барабана. При работе опытной установки наблюдается распыливание (разбрасывание) сыпучих компонентов смесительным барабаном 1 при деформировании щеточных элементов 2 в зазоре с лентой 3, в результате чего образуется разреженный поток частиц зернистых материалов. При этом увеличение частоты вращения барабана 1 приводит к росту угла их распыливания (разбрасывания) вследствие влияния сил аэродинамического сопротивления. К режимным параметрам смесительного барабана относятся: частота его вращения n , шаг описанной винтовой навивки hs , высота зазора между барабаном и лентой h_0 , высота слоев на ленте h_L ; к конструктивным – радиус r_b и длина барабана L_b , длина бил l_b .

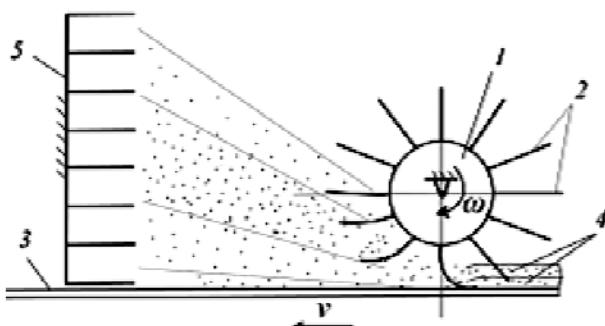
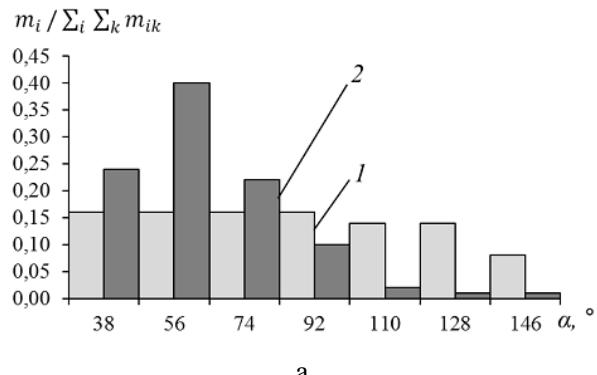


Рис. 1. Схема опытного стенда для получения разреженных потоков сыпучих материалов: 1 – смесительный барабан, 2 - щеточные элементы (била), 3 – подвижная лента, 4 – слои сыпучих материалов, 5 – ловушка

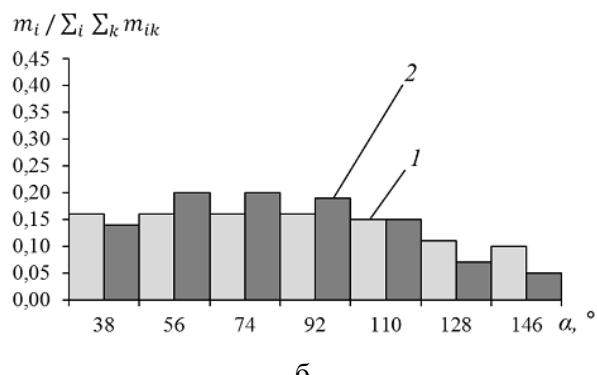
Fig. 1. The scheme of experimental bench for rarefied flows obtaining of loose materials: 1 – mixing drum, 2 - brush elements, 3 – moving belt, 4 – layers of loose materials, 5 – trap

Требуемая скорость движения транспортерной ленты и частота вращения смесителей со щеточными элементами устанавливались путем регулирования силы постоянного тока, подаваемого на соответствующие электродвигатели. Объемная подача компонентов смеси производилась открытием заслонок бункеров на разную ширину. Скорость движения ленты была постоянной и составляла $v_L = 0,315$ м/с. Диапазоны изменения основных параметров процесса: $n = (2-5) \cdot 10^2$ мин⁻¹; $hs = (1,6-3,0) \cdot 10^{-2}$ м; $h_0 = (2,0-3,0) \cdot 10^{-2}$ м; $h_L = (0,67-1,0) \cdot 10^{-2}$ м при следующих значениях $r_b = 3,0 \cdot 10^{-2}$ м; $L_b = 1,85 \cdot 10^{-1}$ м; $l_b = 4,5 \cdot 10^{-2}$ м. Объемные расходы компонентов: $Q_{V1} = Q_{V2} = 8,0 \cdot 10^{-3}$ м³/ч.

В качестве рабочих веществ выбраны невлажные сыпучие материалы – манная крупа ГОСТ 7022-97 (компонент «1») и природный песок ГОСТ 8736-93 (компонент «2») при соотношении в составе смеси 1:1. По стандартной методике в соответствии с ГОСТ 8735-88 после просева рабочих веществ через сито ГОСТ 4403-91 с номинальным размером отверстий 0,67 мм определены насыпные плотности указанных материалов: $\rho_{H1} = 0,704 \cdot 10^3$ кг/м³ (манная крупа); $\rho_{H2} = 1,344 \cdot 10^3$ кг/м³ (природный песок). Номинальные размеры отверстий сит (0,67 мм; 0,50 мм; 0,35 мм) определялись по методике, изложенной в ГОСТ 4403-91, с использованием микроскопа с окуляр-микрометром при его цене деления 0,01 мм. Установлено, что процентное содержание частиц от общей массы i -го компонента с учетом гранулометрического состава соответствует: 81,0% – фракции $k=1$ с диаметром $d_{11} = (0,35-0,67)$ мм и 19,0% – $k=2$, $d_{12} = (0,25-0,35)$ мм в случае манной крупы ($i=1$); 40,7% – $k=1$, $d_{21} = (0,50-0,67)$ мм; 24,0% – $k=2$, $d_{22} = (0,35-0,50)$ мм и 35,3% – $k=3$, для диаметра d_{23} до 0,35 мм в случае природного песка ($i=2$).



а



б

Рис. 2. Экспериментальные распределения массовых долей компонентов ($i=1, 2$) по углу распыливания α для различных частот вращения: $hs = 1,6 \cdot 10^{-2}$ м; $h_L = 1,0 \cdot 10^{-2}$ м; $h_0 = 3,0 \cdot 10^{-2}$ м; $i=1$ - манная крупа ГОСТ 7022-97; $i=2$ - природный песок ГОСТ 8736-93; а) $n = 400$ мин⁻¹; б) $n = 500$ мин⁻¹

Fig. 2. Experimental distributions of mass fractions of ingredients ($i=1, 2$) on the angle of spraying, α , for different rotation frequencies: $hs = 1,6 \cdot 10^{-2}$ m; $h_L = 1,0 \cdot 10^{-2}$ m; $h_0 = 3,0 \cdot 10^{-2}$ m; $i=1$ - semolina GOST 7022-97; $i=2$ - natural sand GOST 8736-93; а) $n = 400$ min⁻¹; б) $n = 500$ min⁻¹

Результаты экспериментов по определению распределения невлажных частиц манной крупы и природного песка по углу распыливания α , определяемому в зависимости от номера ячейки ловушки и частоты вращения барабана, представлены на рис. 2. Получено, что при увеличении n от 200 мин⁻¹ до 500 мин⁻¹ количество частиц манной крупы в крайних ячейках ловушки возрастает. При $n=(2-5) \cdot 10^2$ мин⁻¹ основное количество частиц природного песка (93-96%) попадает в четыре нижние ячейки ловушки, соответствующие углам распыливания (38°-92°) (рис. 2а). С ростом значений n до 500 мин⁻¹ количество частиц песка в этих четырех ячейках уменьшается до 73%. Более легкие частицы крупы имеют больший угол распыливания по сравнению с составляющими песка при равных значениях n , что наиболее ярко проявляется на нижней границе диапазона изменения частоты вращения барабана.

При росте значений n становится шире зона одновременного попадания значительного количества частиц обоих компонентов, что приводит к улучшению качества смеси. Согласно данным рис. 2б экспериментально обоснован теоретический результат сближения максимальных значений для углов распыливания частиц смешиваемых потоков при уменьшении шага винтовой навивки щеточных элементов до $1,6 \cdot 10^{-2}$ м [1] при использовании стохастического подхода [2]. Дальнейшие

опытные исследования позволили установить, что при сокращении h_s почти в 2 раза (с $3,0 \cdot 10^{-2}$ м до $1,6 \cdot 10^{-2}$ м) в случае многостадийного смешивания [3] уменьшается значение коэффициента неоднородности готовой смеси сухих компонентов в 1,6 раза (с 14,5% до 9,3%) при варировании в пределах: $n=(4,0-5,5) \cdot 10^2$ мин⁻¹; $Q_{V2}=(4,0-16,0) \cdot 10^{-3}$ м³/ч обобщенного параметра $\Delta=l_b/h_0=(1,3-1,5)$.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части (проект № 626, № госрегистрации 01201460402).

ЛИТЕРАТУРА

1. Капрanova А.Б., Бакин М.Н., Верлокा И.И., Зайцев А.И. // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. 2015. Т. 21. Вып. 1. С. 97-104;
Karpanova A.B., Bakin M.N., Verloka I.I., Zaitsev A.I. // Vestn. Tambov Gos. Tekh. Un-ta. 2015. V. 21. N 1. P. 97-104 (in Russian).
2. Капрanova А.Б., Бакин М.Н., Лебедев А.Е., Зайцев А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 83-86;
Karpanova A.B., Bakin M.N., Lebedev A.E., Zaitsev A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 6. P. 83-86 (in Russian).
3. Бакин М.Н., Капрanova А.Б., Зайцев А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 10. С. 82-84;
Bakin M.N., Karpanova A.B., Zaitsev A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 10. P. 82-84 (in Russian).

Кафедра теоретической механики

С.В. Натареев, А.А. Быков, Д.Е. Захаров, О.С. Натареев

ДИНАМИКА СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ В КОЛЬЦЕВОМ СЛОЕ КАТИОНИТА(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: natoret@mail.ru*Предложено математическое описание процессов ионообменной адсорбции и десорбции ионов меди в аппарате с кольцевым слоем сульфокислотного катионита и установлена его адекватность реальному процессу.***Ключевые слова:** ионный обмен, аппарат с неподвижным кольцевым слоем ионита**ВВЕДЕНИЕ**

Одной из важных проблем в области охраны окружающей среды является очистка промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов. Широкое применение в промышленности получили аппараты с неподвижным слоем адсорбента, к неоспоримым преимуществам которых можно отнести простоту конструкции, надежность работы, высокую степень очистки загрязненной воды и т.д. Из существующих конструкций аппаратов с неподвижным слоем адсорбента выделим аппараты с кольцевым слоем адсорбента, которые применяются в водоочистных установках большой производительности. Совершенствование работы ионообменных аппаратов, несомненно, связано с дальнейшим развитием математических моделей и инженерных методов расчета, основанных на современных представлениях о равновесии и кинетике ионного обмена, а также о гидродинамике движения подвижных фаз в аппарате.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

В работе рассматриваются математические описания ионного обмена в кольцевом адсорбере для систем водный раствор CuSO_4 – катионит Леватит S100 (Н-форма) и водный раствор HCl – катионит Леватит S100 (Си-форма). При моделировании прямого процесса ионного обмена используем следующие допущения: катионит имеет изотропную структуру, концентрация сорбируемого вещества в начальный момент времени в слое катионита равна нулю, скорость процесса лимитируется внешней и внутренней диффузией, равновесие ионного обмена описывается уравнением изотермы Никольского, раствор движется в аппарате в радиальном направлении через слой катионита от наружной решетки к внутренней при наличии эффекта продольного перемешивания, а затем, после прохождения внутренней решетки, поднимается вверх к штуцеру, где раствор выводится из аппарата. Схема движения раствора через слой катионита показана на рис. 1.

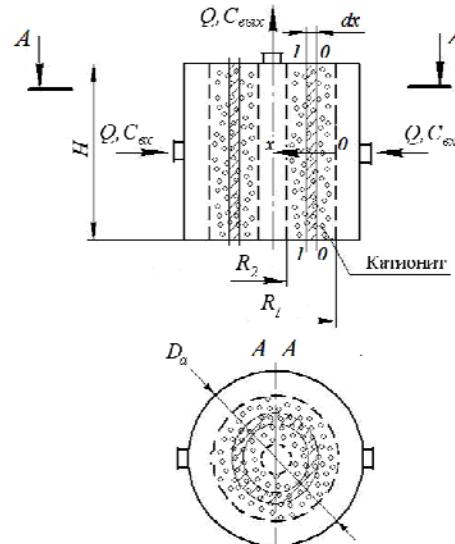


Рис. 1. Схема движения раствора в аппарате
Fig. 1. Scheme of the solution movement in the apparatus

Математическое описание процесса ионного обмена в кольцевом слое катионита включает следующие уравнения:

уравнение материального баланса:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{C}_{cp}}{\partial \tau} + \frac{(v_{ex}R_1 + D_x)\varepsilon}{R_1 - x} \frac{\partial C}{\partial x} = D_x \varepsilon \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; \quad (1)$$

уравнение диффузии для сферической частицы:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = \bar{D}_{\text{ЭФ}} \left(\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right); \quad (2)$$

уравнение изотермы Никольского для случая обмена двухвалентного иона на одновалентный:

$$K_c = \frac{(C_{ex} - C_p)^2 \bar{C}_{cp,p}}{(a_0 - \bar{C}_{cp,p})^2 C_p}; \quad (3)$$

начальные и граничные условия:

$$C|_{\tau=0} = 0, \quad (4)$$

$$QC_{ex} = QC|_{x=0} - 2D_x \varepsilon \pi H R_1 \frac{\partial C}{\partial x}|_{x=0}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=h} = 0, \quad (6)$$

$$\bar{C}_{cp} \Big|_{\tau=0} = \bar{C} \Big|_{\tau=0} = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (8)$$

$$\bar{D}_{\text{эф}} \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = \beta [C_{\text{вх}} - C_p(\bar{C})]; \quad (9)$$

уравнение для определения средней концентрации сорбированного вещества в сферической частице:

$$\bar{C}_{cp}(\tau) = \frac{3}{r_0^3} \int_0^1 r^2 \bar{C}(r, \tau) dr, \quad (10)$$

где a_0 – обменная емкость ионита, кг – экв/м³; C и \bar{C} – концентрация целевого компонента в растворе и ионите, кг-экв/м³; D_x – коэффициент продольного перемешивания, м²/с; \bar{D} – коэффициент диффузии целевого компонента в ионите, м²/с; K_c – концентрационная константа равновесия; $h = R_1 - R_2$ – толщина кольцевого слоя ионита, м; H – высота слоя ионита, м; r – радиальная координата внутри зерна ионита, м; r_0 – радиус частицы ионита, м; R_1 и R_2 – радиус наружной и внутренней поверхности слоя ионита, м; v – скорость раствора, м/с; Q – расход раствора, м³/с; x – координата по толщине слоя ионита, м; β – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, м/с; ε – порозность; τ – время, с; индексы: *вх* – входящий, *гр* – граничный, *р* – равновесный, *ср* – средний, *эф* – эффективный.

После стадии адсорбции необходимо провести регенерацию катионита. Для восстановления обменной емкости сильнокислотных катионитов могут быть использованы растворы сильных минеральных кислот. Для описания процесса регенерации катионита воспользуемся вышеприведенным математическим описанием, в котором вместо уравнения изотермы Никольского (3) запишем уравнение изотермы Генри

$$\bar{C} = \Gamma C, \quad (11)$$

а в качестве начального условия вместо уравнения (7) используем следующее условие

$$\bar{C}_{cp} \Big|_{\tau=0} = \bar{C} \Big|_{\tau=0} = \bar{C}_{cp,0}, \quad (12)$$

где $\bar{C}_{cp,0}$ – начальная концентрация целевого компонента в ионите, кг-экв/м³; Γ – константа Генри.

Решение системы уравнений (1) – (12) было выполнено на ЭВМ методом конечных разностей.

Для расчета коэффициентов массоотдачи в жидкой фазе использовали критериальное соотношение [1]:

$$Nu_3 = 0.395 Re_3^{0.64} Pr^{1/3}, \quad (13)$$

где $Nu_3 = \frac{2\varepsilon Nu}{3(1-\varepsilon)}$ – эквивалентный критерий Нуссельта, $Nu = \frac{\beta d_3}{D}$ – критерий Нуссельта; $Pr = \frac{\nu}{D}$ – критерий Прандтля; $Re_3 = \frac{2 Re}{3(1-\varepsilon)}$ – эквивалентный критерий Рейнольдса; $Re = \frac{v_{cp} d_3 \rho}{\mu}$ – критерий Рейнольдса; $v_{cp} = \frac{v_{\text{вх}} - v_{\text{вых}}}{2}$ – средняя скорость раствора, м/с; d_3 – диаметр зерна, м; D – коэффициент диффузии в растворе, м²/с; $v_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$ – скорость раствора на входе в кольцевой слой катионита и выходе из него, соответственно, м/с; μ – динамический коэффициент вязкости, Па·с; ν – кинематический коэффициент вязкости, м/с; ρ – плотность раствора, кг/м³.

Значение коэффициента продольного перемешивания жидкой фазы находили по уравнению [2]:

$$D_x = 0.57 v_{cp}^{1.25}, \text{ см}^2/\text{с}. \quad (14)$$

Удельный расход раствора соляной кислоты рассчитывали по формуле:

$$\lambda = \frac{Q_{pez} C_{pez} \tau_{pez}}{\bar{V} a_0}, \quad (15)$$

где C_{pez} – концентрация исходного регенерационного раствора, кг-экв/м³; \bar{V} – объем катионита в аппарате, м³; Q_{pez} – производительность аппарата по регенерационному раствору, м³/с; τ_{pez} – время процесса регенерации катионита, с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования динамики процесса ионообменной сорбции и десорбции ионов меди на катионите Lewatit S100 была создана лабораторная установка периодического действия (рис. 2).

Основным элементом ионообменной установки является адсорбер с кольцевым неподвижным слоем катионита 1. Перед началом проведения эксперимента в пространство между внутренней и наружной решетками через специальные отверстия загружали набухший отрегенерированный катионит, а затем в аппарат заливали дистиллированную воду. С помощью вентиля 8 из аппарата удаляли воздух. Исходный раствор из емкости 2 с помощью насоса 4 подавали в кольцевой адсорбер 1. Необходимый расход раствора устанавливали по ротаметру 3 с помощью вентиля 7. Аппарат был изготовлен из полипропилена. В табл. 1 приведены основные характеристики ионообменного аппарата.

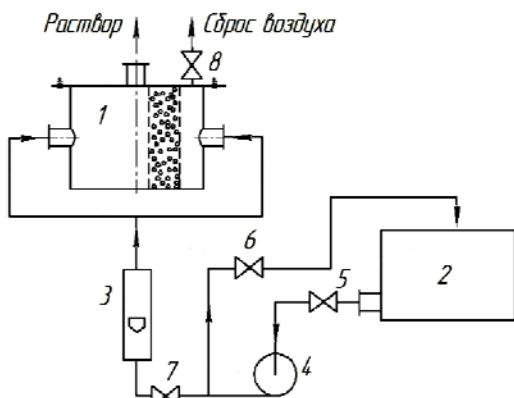


Рис.2. Схема ионообменной установки: 1 – ионообменный аппарат, 2 – емкость исходного раствора, 3 – ротаметр, 4 – насос, 5-8 – вентили

Fig. 2. Scheme of the ion exchange unit: 1 – ion exchange apparatus, 2 – initial solution container, 3 – rotameter, 4 – pump, 5-8 – valves

Таблица 1

Основные характеристики ионообменного аппарата
Table 1. The main characteristics of the ion exchange apparatus

Наименование показателя	Показатель
D_{an} , м	0,205
$D_{u,p}$, м	0,11
$D_{e,p}$, м	0,05
V , м ³	$9,8 \cdot 10^{-4}$
H , м	0,13
h , м	0,03
$Q \cdot 10^5$, м ³ /с	3,3
$Q_{pez} \cdot 10^5$, м ³ /с	2,5
C_{ax} , кг-экв/м ³	0,0167 – 0,0956
C_{pez} , кг-экв/м ³	0,443 – 1,497

Таблица 2

Физико-химические характеристики ионообменных систем
Table 2. Physical-chemical characteristics of ion-exchange systems

Показатель	Значение показателя					
	$\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$		$\text{H}^+ - \text{Cu}^{2+}$			
	C_{ax} , кг-экв/м ³	0,0167	0,051	0,0956	0,443	1,497
$d_3 \cdot 10^4$, м			5,8			
$\bar{\rho}$, кг/м ³			1280			
ε			0,38			
K_c		1,3 [3]		–		
Γ		–		0,95 [4]		
$\bar{D}_{\phi} \cdot 10^{11}$, м ² /с	0,81 [5]	2,34 [5]	5,77 [5]	3,2 [6]	7,5 [6]	
$D \cdot 10^{10}$, м ² /с		4,2 [7]		3,0 [7]		
$D_x \cdot 10^8$, м ² /с		1,03		0,72		
$\beta \cdot 105$, м/с		3,06		2,56		

Исследование процессов ионного обмена в аппарате заключалось в снятии выходных кривых. На стадии сорбции опыты проводили с водными растворами сульфата меди, а на стадии регенера-

ции – с растворами соляной кислоты. В табл. 2 приведены характеристики исследуемых ионообменных систем: диаметр зерна катионита d_3 , плотность катионита $\bar{\rho}$ и др. Значения эффективных коэффициентов диффузии \bar{D}_{ϕ} принимали из литературы [5, 6] для катионита КУ-2-8, который является аналогом катионита Lewatit S100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 и 4 приведены в сравнении расчетные и экспериментальные выходные кривые ионного обмена на катионите Lewatit S100 в кольцевом адсорбере, соответственно. Среднее отклонение расчета от эксперимента для обмена $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ составляет 12%, для обмена $\text{H}^+ - \text{Cu}^{2+}$ – 10%.

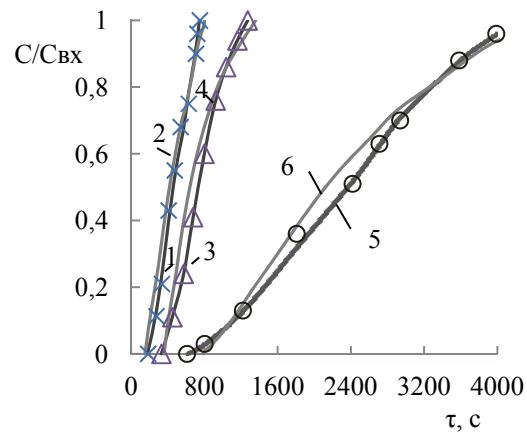


Рис. 3. Сравнение экспериментальных (1, 3, 5) и расчетных (2, 4, 6) выходных кривых ионного обмена $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ на катионите Lewatit S100: C_{Bx} , кг-экв/м³: 1, 2 – 0,0956; 3, 4 – 0,0510; 5, 6 – 0,0167

Fig. 3. The comparison of experimental (1, 3) and calculated (2, 4) output curves of ion exchange of $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ on the Lewatit S100 ions exchange resins: C_{Bx} , kg-eq/m³: 1, 2 – 0,0956; 3, 4 – 0,0510; 5, 6 – 0,0167

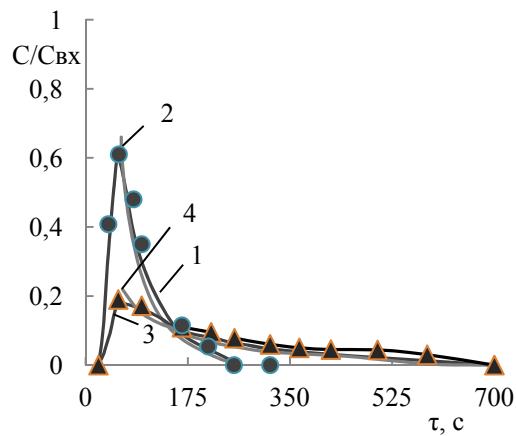


Рис. 4. Сравнение экспериментальных (1, 3) и расчетных (2, 4) выходных кривых ионного обмена $\text{H}^+ - \text{Cu}^{2+}$ на катионите Lewatit S100: C_{Bx} , кг-экв/м³: 1, 2 – 1,497; 3, 4 – 0,443

Fig. 4. The comparison of the experimental (1, 3) and calculated (2, 4) output curves of ion exchange of $\text{H}^+ - \text{Cu}^{2+}$ on the Lewatit S100 ions exchange resins: C_{Bx} kg-eq/m³: 1, 2 – 1,497; 3, 4 – 0,443

Из анализа выходных кривых ионообменной сорбции ионов меди видно, что с увеличением концентрации исходного раствора наблюдается сжатие фронта адсорбции в слое катионита. Следовательно, на динамику ионного обмена оказывают влияние кинетические закономерности процесса. Динамическая объемная емкость катионита в исследуемом интервале концентраций растворов сульфата меди практически не изменяется и составляет в среднем 1.37 кг-экв/м³. В опытах с концентрацией исходного раствора C_{ex} равной 0.0167 кг-экв/м³ время защитного действия слоя не превышает 600 с, а для C_{ex} равной 0.0956 кг-экв/м³ – 120 с. На эффективность регенерации катионита в Cu²⁺-форме существенное влияние оказывает концентрация раствора соляной кислоты. В случае регенерации катионита 1.497 н раствором соляной кислоты его обменная емкость полностью восстанавливается. В данном процессе на 1 эквивалент меди израсходовалось 6.7 эквивалентов водорода. При использовании 0.443 н раствора кислоты степень регенерации катионита составляет не более 30%. При этом удельный расход регенеранта незначительно снизился и составил 5.6 экв/экв. На основании вычислительного эксперимента на ЭВМ установлено, что для проведения процесса регенерации целесообразно использовать раствор соляной кислоты с концентрацией, близкой к концентрации ионов меди в катионите Lewatit S100. Увеличение концентрации кислоты выше указанного значения не позволяет увеличить степень регенерации катионита и приводит к нерациональному расходу регенирующего раствора. Наоборот, с уменьшением концентрации кислоты снижается степень регенерации катионита.

ВЫВОДЫ

Разработаны математические модели процессов ионообменной адсорбции и десорбции ионов меди в аппарате с неподвижным кольцевым

слоем зернистого ионита, позволяющие рассчитать распределение концентрации целевого компонента в движущемся растворе по толщине слоя ионита в любой момент времени. Адекватность разработанных моделей проверена на примерах ионного обмена Cu²⁺ – H⁺ и H⁺ – Cu²⁺ в аппарате с кольцевым слоем катионита Lewatit S100.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романков П.Г., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твёрдой фазой). Л.: Химия. 1990. 384 с.; Romanov P.G., Frolov V.F. Mass transfer processes of chemical technology (systems with dispersed solid phase). L.: Khimiya. 1990. 384 p. (in Russian).
2. Ширяев В.К., Сафонов М.С., Горшков В.И. // Журн. физич. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1603 – 1605; Shiryaev V.K., Safonov M.S., Gorshkov V.I. // Zhurn. Fiz. Khim. 1969. V. 43. N 6. P. 1603 - 1605 (in Russian).
3. Натареев С.В., Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Кочетков А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 30 - 33; Natareev S.V., Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Kochetkov A.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 30 - 33 (in Russia).
4. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия. 1983. 295 с.; Ashirov A. Ion exchange purification of wastewater, solutions and gases. L.: Khimiya. 1983. 295 p. (in Russian).
5. Волжинский А.И., Константинов В.А. Регенерация ионитов. Теория процесса и расчет аппаратов. Л.: Химия. 1990. 240 с.; Volzhinskiy A.I., Konstantinov V.A. Regeneration of ionites. Theory of process and calculation of devices. L.: Khimiya. 1990. 240 p. (in Russia).
6. Зенькевич Л.А. // Журн. прикл. химии. Т. 59. № 4. 1986. С. 792 – 793; Zenkevich L.A. // Zhurn. prikl. khimii. V. 59. N 4. 1986. P. 792 - 793. (in Russia).
7. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Под общ. ред. С.А. Симановой. С.-Пб.: Профессионал. 2004. 838 с.; New handbook of chemist and technologist. Electrode processes. Chemical kinetics and diffusion. Colloid chemistry. Ed. S.A. Simanova. S.-Pb.: Professional. 2004. 838 p. (in Russia).

А.А. Котков, В.Е. Мизонов, Н.Н. Елин

ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ТЕПЛОВЛАГОПЕРЕНОСА ПРИ СУШКЕ ЛИСТОВОГО МАТЕРИАЛА ПАРАЛЛЕЛЬНЫМ ПОТОКОМ ГАЗА

(Ивановский государственный политехнический университет,

Ивановский государственный энергетический университет)

e-mail: mizonov46@mail.ru

Предложена ячеекая математическая модель эволюции распределения содержания влаги и теплоты при сушке листового материала потоком газа, параллельным его поверхности. Продольное сечение материала представлено двухмерной сеткой ячеек, а канал течения газа – одномерной сеткой. Ячейки материала, контактирующие с ячейками газа, могут обмениваться с ним теплотой и массой влаги, которые затем распространяются по материалу путем теплопроводности и влагопроводности. Приведены результаты численных экспериментов и оценено влияние на процесс сушки реверса подачи газа.

Ключевые слова: листовой материал, влагосодержание, сушка, теплоотдача, массоотдача, теплопроводность, влагопроводность, ячеекая модель, вектор состояния, переходная матрица, реверс подачи газа

Несмотря на большое число работ, в которых предложены разнообразные математические модели, описывающие кинетику сушки влажных пористых материалов, многие вопросы из этой области остаются открытыми. Для выбора рациональных режимов сушки недостаточно описывать процесс только на основе балансовых уравнений теплоты и массы влаги по всему материалу, так как возникающие в реальном процессе локальные перекосы температуры и влагосодержания могут существенно снижать физико-механические свойства материала, приводить к образованию трещин, появлению остаточных напряжений и других дефектов. Поэтому для достоверного выбора режима сушки необходимо строить ее расчет как процесса с распределенными параметрами и иметь удобные для использования в инженерной практике математические модели, которые именно так и описывают процесс. Теоретические основы такого описания, сформулированные в терминах дифференциальных уравнений в частных производных, приведены в работах [1-4]. Поскольку дифференциальные уравнения сопряженного нелинейного тепловлагопереноса не имеют аналитических решений, известны многочисленные попытки их приближенного решения численными методами [5-9], из которых можно выделить методы клеточных автоматов [5,6] и методы ячеекого моделирования [7-9], весьма схожие по своей физической природе. Теоретические основы применения ячеекных моделей, использующих математический аппарат теории цепей Маркова, к описанию процессов тепломассопереноса приведены в работах

[7-9]. Нам представляется, что этот подход наиболее перспективен, так как он базируется на наглядных балансовых уравнениях для элементарной ячейки, реализуется с помощью универсального вычислительного алгоритма и свободен от ограничений на линейность процесса и стационарность краевых условий.

Расчетная схема моделируемого процесса показана на рис.1. Листовой материал длиной L , толщиной H и единичной шириной уложен в пакеты с зазорами B , через которые движется сушильный газ. При достаточно большом числе уложенных листов из пакета может быть выделен представительный объект моделирования, окруженный на рисунке штриховой линией, где b – половина толщины материала, h – половина ширины канала для прохода газа. Представим материал двухмерной цепью прямоугольных ячеек размером $n \times m$ с длинами сторон $\Delta x = b/m$ $\Delta y = L/n$, а канал для прохода газа одномерной цепью n ячеек размерами $b \times \Delta y$. Считается, что в каждый момент времени все теплофизические параметры равномерно распределены внутри каждой ячейки. Состояние процесса наблюдается в дискретные моменты времени τ_k , разделенные малым временем Δt , так что $\tau_k = (k-1)\Delta t$, k – номер временного перехода (целочисленный аналог текущего времени).

В каждый момент времени теплофизические параметры состояния цепи для материала удобно представить матрицами такого же размера, что и цепь ячеек: Qm_s^k – распределение теплоты по ячейкам материала; tm_s^k – распределение температуры, Mm_{sw}^k – распределение массы влаги и т.д.

Однако для описания теплопроводности и влагопроводности эти матрицы должны быть преобразованы в векторы-столбцы \mathbf{Q}_s^k , \mathbf{t}_s^k и \mathbf{M}_{sw}^k размером $(n \times m) \times 1$, в которых столбцы соответствующих матриц расположены последовательно друг под другом. Цепь для газа характеризуется вектор-столбцами состояния \mathbf{Q}_g^k , \mathbf{t}_g^k и \mathbf{M}_{gw}^k размером $n \times 1$.

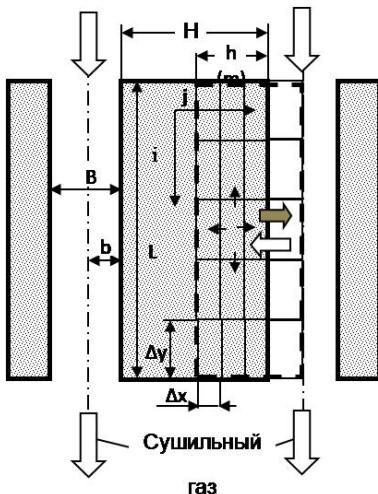


Рис. 1. Расчетная схема процесса и его ячеичная модель
Fig. 1. Design scheme of the process and its cell model

Будем считать, что в течение одного временного перехода протекают две стадии процесса: перенос теплоты и влаги между ячейками цепи газа и примыкающими к ним ячейками материала (направление переноса влаги показано на рис. 1 темной стрелкой, а теплоты – светлой) и перенос теплоты и влаги между ячейками отдельных цепей.

В течение первой стадии за время $\Delta\tau$ между сходственными ячейками цепей произойдет передача теплоты и массы, рассчитываемая по следующим соотношениям:

испарение влаги из ячеек материала, примыкающих к ячейкам газа

$$\Delta m_w^k = \beta \cdot (\mathbf{p}_w^k - \mathbf{p}_v^k) \Delta y \Delta \tau, \quad (1)$$

где $\mathbf{p}_w^k = \mathbf{p}_w^k(\mathbf{tm}_w(:,m)^k)$ и $\mathbf{p}_v^k = \mathbf{p}_v^k(\mathbf{X}_g^k)$ – векторы парциальных давлений влаги над поверхностью воды и в газе, рассчитываемые по эмпирическим соотношениям, \mathbf{X}_g – вектор влагосодержания в газе, кг/кг, β – вектор коэффициентов массоотдачи, оператор $\cdot \cdot \cdot$ означает поэлементное перемножение векторов;

На всякий случай: Величина p_v зависит еще от молекулярной массы сухого газа (в формуле $0,622 = 18/29$ – отношение мол. массы пара к мол. массе воздуха. С дымом будет слегка не так.)

передача теплоты от газа влажному материалу

$$\Delta Q^k = \alpha \cdot (\mathbf{t}_g^k - \mathbf{tm}_w(:,m)^k) \Delta y \Delta \tau, \quad (2)$$

где α – вектор коэффициентов теплоотдачи,

$\mathbf{tm}_w(:,m)^k$ – последний столбец матрицы температуры материала, относящийся к ячейкам, примыкающим к газу;

расходование теплоты ΔQ^k на испарение влаги из поверхностных ячеек

$$\Delta Q_w^k = \Delta m_w^k \cdot \mathbf{r}, \quad (3)$$

где \mathbf{r} – вектор удельной теплоты испарения влаги в ячейках, рассчитываемый по параметрам их теплофизического состояния;

передача теплоты ячейкам материала, примыкающим к газу

$$\Delta Q_s^k = \Delta Q^k - \Delta Q_w^k. \quad (4)$$

В результате произошедшего переноса теплоты и массы параметры состояния в соответствующих ячейках принимают следующие значения

$$\mathbf{Mm}_{sw}(:,m)^k := \mathbf{M}_w(:,m)^k - \Delta m_w^k, \quad (5)$$

$$\mathbf{Qm}_s(:,m)^k := \mathbf{Qm}_s(:,m)^k + \Delta Q_s^k, \quad (6)$$

$$\mathbf{M}_{gw}^k := \mathbf{M}_{gw}^k + \Delta m_w^k, \quad (7)$$

$$\mathbf{Q}_g^k := \mathbf{Q}_g^k - \Delta Q^k, \quad (8)$$

где $:=$ означает оператор присваивания.

После завершения расчета тепло и влагобмена все участвующие в расчете матрицы состояния должны быть преобразованы в соответствующие им векторы состояния.

После переноса теплоты и влаги между цепями ячеек происходит их перераспределение внутри цепей. Распространение теплоты в материале идет путем теплопроводности и описывается матричным равенством

$$\mathbf{Q}_s^{k+1} = \mathbf{P}_Q^k \mathbf{Q}_s^k, \quad (9)$$

где \mathbf{P}_Q^k – матрица двухмерной теплопроводности. Это пяти-диагональная матрица, элементы которой рассчитываются по формулам:

$$P_{Q,n(j-1)+i-1,n(j-1)+i} = \frac{\lambda_{n(j-1)+i-1}^k}{c_{n(j-1)+i}^k \rho_{n(j-1)+i}^k} \frac{\Delta \tau}{\Delta y^2}, \quad j=1:m, i=2:n; \quad (10)$$

$$P_{Q,n(j-1)+i+1,n(j-1)+i} = \frac{\lambda_{n(j-1)+i}^k}{c_{n(j-1)+i}^k \rho_{n(j-1)+i}^k} \frac{\Delta \tau}{\Delta y^2}, \quad j=1:m, i=1:n-1; \quad (11)$$

$$P_{Q,n(j-2)+i,n(j-1)+i} = \frac{\lambda_{n(j-2)+i}^k}{c_{n(j-2)+i}^k \rho_{n(j-2)+i}^k} \frac{\Delta \tau}{\Delta x^2}, \quad j=2:m, i=1:n; \quad (12)$$

$$P_{Q,nj+i,n(j-1)+i} = \frac{\lambda_{n(j-1)+i}^k}{c_{n(j-1)+i}^k \rho_{n(j-1)+i}^k} \frac{\Delta \tau}{\Delta x^2}, \quad j=1:m-1, i=1:n; \quad (13)$$

$$P_{Q,z,z} = 1 - \sum_{e=1}^{nm} P_{Q,e,z}, z=1:nm. \quad (14)$$

В этих формулах λ , c и ρ – коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость и

плотность влажного материала, соответственно. Их значения в ячейке i,j зависят от температуры ячейки и содержания влаги в ней и могут быть рассчитаны по балансовым или эмпирическим соотношениям [1-3]. Кроме того, теплопроводность и влагопроводность у некоторых материалов могут быть анизотропными (например, у древесины вдоль и поперек волокон). Описываемая модель позволяет учесть все эти особенности материала и подключать любые зависимости, описывающие его свойства.

Эволюция содержания влаги за один временной переход также описывается аналогичным матричным равенством

$$\mathbf{M}_{sw}^{k+1} = \mathbf{P}_w^k \mathbf{M}_{sw}^k, \quad (15)$$

где \mathbf{P}_w^k – матрица двухмерной теплопроводности, элементы которой рассчитываются по выражениям (10)-(14), в которые вместо величин λ/c_p (коэффициент температуропроводности) следует подставить величины коэффициентов влагопроводности D в соответствующих ячейках.

Считая, что продольный перенос теплоты и влаги вдоль канала для движения газа происходит вместе с массой газа, эволюцию содержания теплоты и массы влаги в цепи для газа можно описать матричным равенством

$$\mathbf{M}_{gw}^{k+1} = \mathbf{P}_g^k \mathbf{M}_{gw}^k, \quad (16)$$

$$\mathbf{Q}_g^{k+1} = \mathbf{P}_g^k \mathbf{Q}_g^k, \quad (17)$$

где \mathbf{P}_g – переходная матрица для движения газа, элементы которой при отсутствии продольной стохастической составляющей его рассчитываются по формулам

$$P_{gi+1,i} = v_i^k, \quad i=1:n-1; \quad P_{gi,i} = 1 - v_i^k, \quad i=1:n, \quad (18)$$

$v_i^k = V_i^k \Delta t / \Delta y$ – доля массы газа, выносимая из ячейки i за один временной переход, V_i^k – расходная скорость газа в ячейке i , рассчитываемая по уравнению расхода газа с учетом всей попавшей в него влаги в предыдущих ячейках. После каждой операции, описываемой равенствами (9) и (15), в первую ячейку следует добавить теплоту и массу влаги, вносимой газом в первую ячейку

$$M_{gw}(1)^{k+1} := M_{gw}(1)^{k+1} + G_{g0} \Delta t X_{g0} / (1 + X_{g0}), \quad (19)$$

$Q_g(1)^{k+1} := Q_g(1)^{k+1} + G_{g0} t_{g0} \Delta t (c_g + c_v X_{g0}) / (1 + X_{g0}), \quad (20)$ где G_{g0} , c_g , c_v , t_{g0} и X_{g0} – расход сушильного газа, теплоемкость сухого газа, теплоемкость водяного пара, температура и влагосодержание газа при входе в канал.

Распределение содержания влаги в материале и газе рассчитывается по формулам

$$X_g^{k+1} = M_{gw}^{k+1} / M_{gg}, \quad (21)$$

$$X_s^{k+1} = M_{sw}^{k+1} / M_{ss}, \quad (22)$$

где M_{gg} и M_{ss} – масса сухой составляющей в газе и материале.

Приведенные выше равенства (1)-(22) вместе с привлекаемыми теоретическими или эмпи-

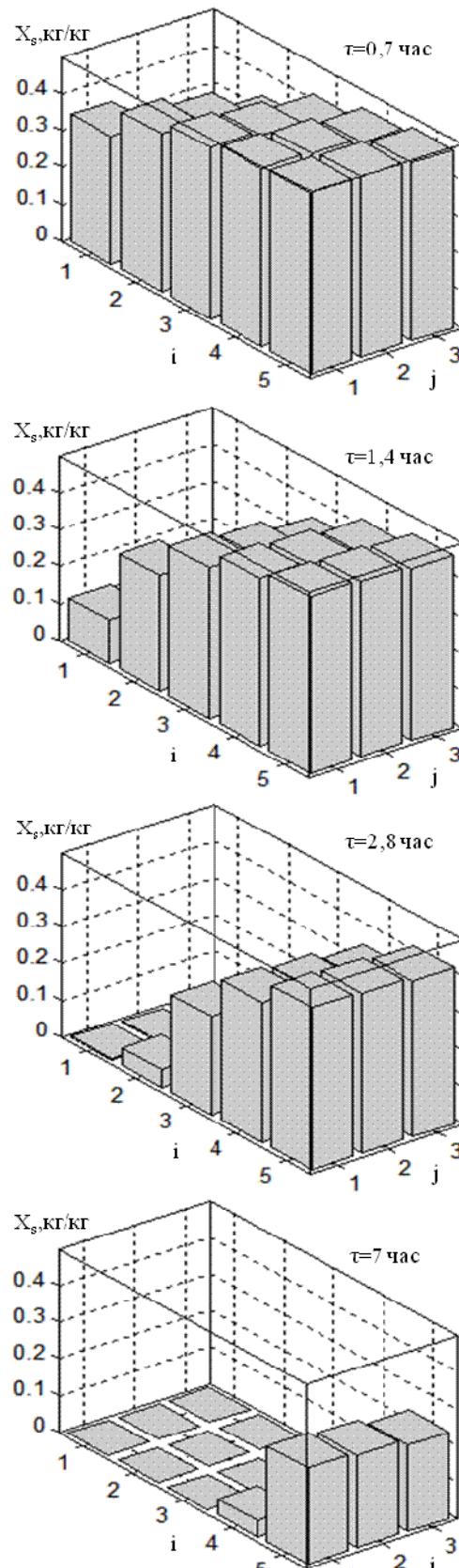


Рис.2. Распределение влагосодержания в материале в различные моменты времени сушки

Fig. 2. Distribution of moisture content in a material at different moments of drying time

рическими зависимостями для теплофизических свойств материала и газа дают полное описание кинетики распределенного процесса сушки листового материала.

Пример расчета кинетики процесса по разработанной модели показан на рис. 2, где изображены распределения влагосодержания в материале в различные моменты времени. Расчет выполнен для листа древесины длиной 2 м и толщиной 25 мм с анизотропной теплопроводностью сухого материала (вдоль волокон 0,4 Вт/м°C и поперек волокон 0,15 Вт/м°C) и коэффициентом влагопроводности $3 \cdot 10^{-8}$ м²/с при его начальном влагосодержании 0,5 кг/кг. Скорость сушильного газа на входе составляла 0,75 м/с при температуре 80 °C и влагосодержании 0,005 кг/кг. Для расчета использована сетка размером 5×3.

Из графиков видно, что сушка весьма неравномерна в продольном направлении. В частности, после 7 ч сушки, когда более половины длины листа высушено полностью, в его конце начальное влагосодержание уменьшилось всего в два раза. Причина этого очевидна: в конец листа попадает заметно увлажненный и охлажденный газ, что сразу заметно оказывается на движущей силе влагопереноса. В поперечном же направлении (по толщине листа) распределение влагосодержания близко к равномерному, что обусловлено относительно небольшой толщиной листа. Такой же вывод относится и к распределению температуры материала (на графиках не показано).

Переход к модели листа как термически тонкого тела заметно упрощает модель сушки и уменьшает время расчетов, поскольку в этом случае материал может быть представлен одномерной цепью ячеек с размерами $\Delta y \times b$, и отпадает необходимость в матричном представлении параметров теплофизического состояния материала. Чтобы перейти от приведенного выше описания процесса к модели термически тонкого тела, достаточно положить во всех расчетах $m=1$ и $\Delta x=b$.

На рис. 3 показан пример расчета кинетики сушки по модели термически тонкого тела. Здесь расчет выполнен для такого же листа древесины с начальным влагосодержанием 0,3 кг/кг, скоростью сушильного газа на входе 0,5 м/с и его начальном влагосодержании 0,01 кг/кг.

Рис. 3 иллюстрирует эволюцию содержания влаги в материале в течение сушки. Полное высушивание листа занимает немногим более 5 ч, однако процесс извлечения влаги из материала остается весьма неравномерным по длине листа. На графике эволюции распределения температуры (рис. 3б) отчетливо видны области, соответствующие зонам сушки в ячейках.

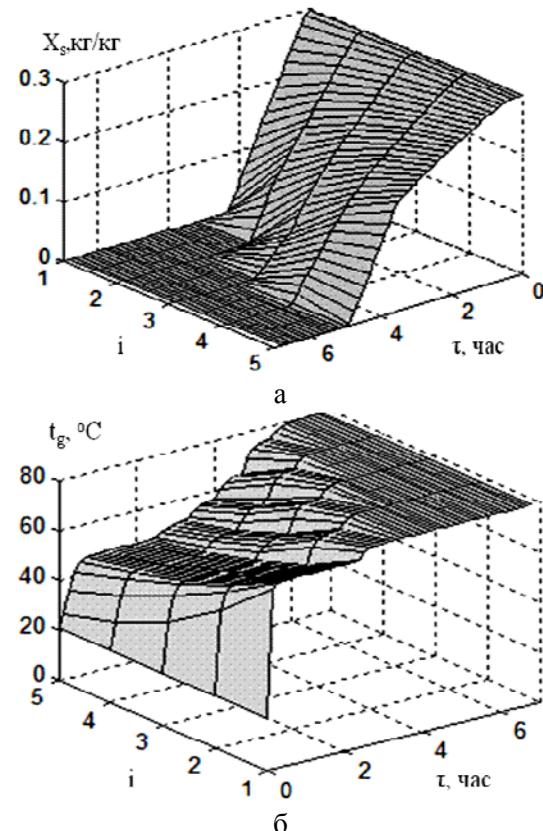


Рис. 3. Эволюция распределения влагосодержания (а) и температуры газа (б) в процессе сушки
Fig. 3. Evolution of distribution of moisture content (a) and gas temperature (b) during drying

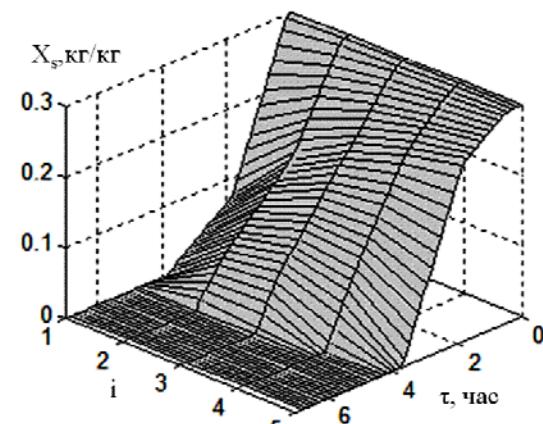


Рис. 4. Эволюция распределения влагосодержания при реверсивной подаче газа
Fig. 4. Evolution of moisture content distribution at reverse gas supply

На рис. 4 показаны результаты расчетной оценки попытки повысить равномерность сушки по длине листа путем реверсивной подачи газа, когда спустя некоторое время с начала процесса направление движения газа меняется на противоположное. Путем перебора вариантов было найдено, что наилучший результат достигается при моменте переключения 1,74 ч. Именно этот вариант и отражен на графике рис. 4, откуда видно,

что при этом достигается некоторое сокращение времени полного высушивания, а главное, оно достигается практически одновременно во всех ячейках.

Таким образом, предлагаемая модель позволяет рассчитывать кинетику тепломассообмена при сушке листового материала параллельным ему потоком газа, а также выполнять расчетную оценку возможных путей совершенствования процесса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект №15-08-01684).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сажин Б.С., Сажин В.Б. Научные основы техники сушки. М.: Наука. 1997. 448 с.;
Sazhin B.S., Sazhin V.B. Scientific bases of drying. M.: Nauka. 1997. 448 p. (in Russian).
2. Лыков А.В. Тепломассообмен: Справочник. М.: Энергия. 1978. 480 с.;
Lykov A.V. Heat and mass exchange. Handbook. M.: Energiya. 1978. 480 p. (in Russian).
3. Лыков А.В. Тепло – и массообмен в процессах сушки. Учебн. пособ. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1956. 464 с.;
4. Lykov A.V. Heat and mass exchange in drying processes. Tutorial. M.-L.: Gosenergoizdat. 1956. 464 p. (in Russian).
Шестаков Н.И., Аксенчик К.В. // Строительные материалы. 2012. № 11. С. 77–80;
Shestakov N.I., Aksenchik K.V. // Stroitel'nye materialy. 2012. N 11. P. 77-80 (in Russian).
5. 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).
6. 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. T. 52. N 11. P. 126-128 (in Russian).
7. Федосов С.В., Елин Н.Н., Мизонов В.Е., Порошин Н.Р. // Строительные материалы. 2011. № 8. С. 22-24;
Fedosov S.V., Yelin N.N., Mizonov V.E., Poroshin N.R. // Stroitel'nye materialy. 2011. N 8. P. 22-24 (in Russian).
8. Мизонов В.Е., Якимычев П.В., Зайцев В.А., Елин Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 10. С.127-129;
Mizonov V.E., Yakimychev P.V., Zaitsev V.A., Yelin N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. T. 54. N 10. P. 127-129 (in Russian).
9. Mizonov V., Yelin N., Yakimychev P. // Energy and Power Engineering. 2011. 3. P. 144-149.

Кафедра прикладной математики

Е.С. Варламов, С.П. Бобков

АЛГОРИТМ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ПРИ ПОЖАРЕ В ЗДАНИИ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: yegorvar@gmail.com

Предложен алгоритм прогнозирования значений температуры пожара в помещениях зданий и промышленных объектов на основе информации, получаемой от радиоканальной системы мониторинга параметров пожара.

Ключевые слова: температура газовой среды, защита промышленных объектов, мониторинг состояния объекта, ликвидация горения

Задача защиты промышленных объектов и жилых зданий от пожаров является одной из наиболее важных проблем современного индустриального общества. При этом основной задачей при возникновении возгорания является спасение людей, а единственным критерием эффективности действий по тушению пожара может быть ликвидация очага возгорания в кратчайшие сроки.

Важным аспектом принятия решений при ведении действий по тушению пожаров является то, что с момента принятия решений до их реализации проходит некоторое время. За это время обстановка на пожаре может существенно измениться. В таком случае ответственному лицу приходится либо корректировать первоначальное решение в связи с изменившейся обстановкой, либо отменять его и тем самым расходовать дополнительное время на принятие и реализацию нового решения. Для того, чтобы избежать потерь времени при возникновении пожара, необходимо решить задачу прогнозирования динамики горения по данным, получаемым от системы мониторинга.

Развитие средств и способов сбора информации о динамике параметров горения ставит новые задачи обработки данной информации для принятия качественных управлеченческих решений. В настоящее время реализуется концепция разработки систем мониторинга параметров газовой среды при пожарах в зданиях с применением средств сбора и передачи информации по радиоканалу на персональный компьютер. Наличие такой информации при правильном ее использовании может повысить качество оценки реальной обстановки на месте горения. При этом необходима разработка специальных программных продуктов, позволяющих обрабатывать информацию с целью принятия решений, что невозможно реализовать без специального математического обеспечения [1].

Поскольку одним из важнейших параметров горения внутри помещений, влияющим на реализацию действий по его ликвидации, является температура газовой среды, прогнозирование динамики температуры горения в помещениях по данным, получаемым дистанционно от радиоканальных систем мониторинга, является весьма актуальной задачей.

Сущность задачи прогнозирования сводится к тому, чтобы по данным на текущий момент времени можно было бы предсказать значение искомой величины в будущем времени. Поэтому построение алгоритма решения задачи прогнозирования динамики температуры горения будет основано на методах косвенных измерений физических величин, используемых в метрологии для повышения точности измерений.

Для поиска наиболее эффективного решения данной задачи целесообразно использовать методы системного исследования [2].

В соответствии с подходом косвенных измерений необходимо ввести расчетный параметр, выступающий как основа для прогнозирования, и выбрать количественную шкалу измерения температуры горения.

Для обоснования использования логарифмической шкалы при расчете значений температуры горения воспользуемся интегральным термогазодинамическим методом описания параметров пожара в здании [3].

С учетом решения системы интегральных уравнений пожара, полученных в работах [3], были рассмотрены допущения, которые позволили получить аналитические решения относительно среднеобъемной плотности газовой среды в помещениях очага пожара и смежных с ним помещений.

Зависимость, описывающая динамику среднеобъемной плотности газовой среды для помещения очага пожара, имеет вид:

$$\rho_1 = \frac{1}{a} + \left(\rho_0 - \frac{1}{a} \right) \exp \left(-\frac{a}{V_1} M_\tau \right), \quad (1)$$

для смежных помещений:

$$\rho_j = \rho_{j-1} + \left(\rho_0 - \rho_{j-1} \right) \exp \left(-\frac{a}{V_j} M_\tau \right), \quad (2)$$

где $j = 2, 3, 4, \dots, m$.

В выражениях (1) и (2) параметры a и M_τ рассчитываются по формулам:

$$a = \frac{\eta Q_H^P (1-\varphi)}{C_p T_0 \rho_0}, \quad (3)$$

$$M_\tau = A \cdot t^n, \quad (4)$$

где Q_H^P – низшая теплота сгорания, Дж·кг⁻¹; η – коэффициент полноты сгорания горючей нагрузки; ρ_j – среднеобъемное значение плотности газовой среды в j -м помещении, кг·м⁻³; C_p – теплоемкость среды при постоянном давлении, Дж·кг⁻¹·К⁻¹; φ – коэффициент теплопотерь; V_j – объем j -го помещения, м³; ρ_0 – начальное значение среднеобъемной плотности газовой среды, кг·м⁻³; T_0 – начальное значение среднеобъемной температуры газовой среды в помещении, К; A и n – константы, определяемые в зависимости от процесса развития горения [1]; t – время, с.

Температура горения определяется как производная функция от среднеобъемной плотности газовой среды. Поэтому решение задачи прогнозирования значений температуры горения будет основано на анализе выражения динамики среднеобъемной плотности газовой среды.

Обобщая выражения (1)-(4) получим зависимость, описывающую динамику среднеобъемной плотности газовой среды:

для помещения очага пожара

$$c_1 = \frac{1}{a} + \left(c_0 - \frac{1}{a} \right) \exp \left(-\frac{a \cdot A}{V_j} t^n \right),$$

для смежных помещений

$$c_j = c_{j-1} + \left(c_0 - c_{j-1} \right) \exp \left(-\frac{a \cdot A}{V_j} t^n \right) \quad (5)$$

Исходя из худших условий пожара, принимаем, что вся горючая нагрузка выгорает без остатка, поэтому принимаем $n = 1$, что позволяет упростить выражение (5). С учетом этого получим:

$$c_j = c_{j-1} + \left(c_0 - c_{j-1} \right) \exp(-D_j \cdot t) \quad (6)$$

$$\text{где } D_j = \frac{a \cdot A}{V_j},$$

Преобразуем выражение (6):

$$c_j = c_0 \cdot \exp(-D_j \cdot t) + c_{j-1} \cdot (1 - \exp(-D_j \cdot t)) \quad (7)$$

В соответствии с данными, полученными в [1], второе слагаемое выражения (7) можно опустить, тогда:

$$c_j = c_0 \cdot \exp(-D_j \cdot t) \quad (8)$$

Следствие из уравнения состояния газовой среды в помещении при горении $\rho_0 T_0 = \rho_j T_j$ позволяет получить следующую зависимость для температуры горения:

$$T_j = T_0 \exp(D_j \cdot \Delta t) \quad (9)$$

здесь j – номер датчика, соответствующий номеру помещения (в одном помещении находится один датчик); Δt – временной интервал наблюдения за показаниями датчика.

Анализируя выражение (9) можно сделать вывод, что для прогнозирования динамики температуры газовой среды может использоваться формула:

$$T_{ji} = T_{ji-1} \exp(D_{ji} \cdot (t_i - t_{i-1})), \quad (10)$$

где i – номер показания датчика (номер измерения), j – номер датчика.

Тогда параметр D_{ji} можно рассчитать для каждого датчика с номером j для измерения с номером i по выражению:

$$D_{ji} = \frac{1}{t_i - t_{i-1}} \ln \left(\frac{T_{ji}}{T_{ji-1}} \right) \quad (11)$$

Как видно из зависимости (11), для измерения изменения температуры горения используется логарифмическая шкала.

Таким образом, располагая результатами математического анализа параметров газовой среды при пожаре, представляется возможным предложить алгоритм решения задачи прогнозирования температуры горения как в помещении очага пожара, так и смежных с ним помещений.

Алгоритм решения задачи прогнозирования температуры горения включает в себя следующие этапы:

1. Сбор данных о температуре горения с выбранной дискретностью. В общем случае значения температур горения для разных временных промежутков представляются в графической либо табличной форме. Важно, чтобы количество наблюдений было не менее трех.

2. Расчет параметра D для полученных данных по формуле (11). Стоит отметить, что количество значений параметра D будет на одно меньше в сравнении с исходным количеством наблюдений, то есть минимальное количество расчетных значений параметра D будет два. Этот факт определяется тем, что для вычисления первого значения параметра D необходимо использовать как минимум два результата изменения контролируемого параметра горения.

3. Выбор трендовой (регрессионной) зависимости параметра D от времени, с необходимой степенью точности, удовлетворяющей эмпирическим данным. В данный этап входит также расчет параметров регрессионной модели.

4. Расчет значения параметра D для будущего момента времени по регрессионной зависимости. По полученному прогнозному значению параметра D определяется и прогнозное значение температуры.

ВЫВОДЫ

Анализ динамики температуры горения в помещении с помощью интегрального термогазодинамического метода описания параметров пожара позволяет разработать алгоритм прогнозирования значений температуры с использованием информации, получаемой от радиоканальных систем мониторинга параметров горения. Алгоритм включает в себя четыре этапа и по своей структуре аналогичен многочисленным способам косвенных измерений величин, используемых в метрологии. В отличие от известных, данный алгоритм включает в себя этап прогнозирования значений расчетного показателя, с помощью которого вычисляется искомое значение температуры горения.

Практическое применение данного алгоритма предусматривается в качестве математической основы для разработки программных про-

дуктов, позволяющих осуществлять поддержку принятия решений при тушении пожаров в зданиях. Стоит также отметить, что наличие задач прогнозирования изменяет содержание электронных документов предварительного планирования действий по тушению пожаров в зданиях, оборудованных системами мониторинга параметров пожара. Выбранный способ прогнозирования температуры горения позволяет при предварительном планировании действий по тушению пожара для имитации процессов развития горения в здании использовать интегральную модель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кошмаров Ю.А. Прогнозирование опасных факторов пожара в помещении. Уч. пособие. М.: Академия ГПС МВД России. 2000. 118 с.;
Koshmarov Yu.A. Forecasting of dangerous factors of fire into room. Tutorial. M.: Akademiya GPS MVD Rossii. 2000. 118 p. (in Russian).
2. Бобков С.П., Кокина Н.Р., Смирнов С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 2014. Т. 57. Вып. 3. С. 116-119; *Bobkov S.P., Kokina N.R., Smirnov S.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 3. P. 116-119 (in Russian).*
3. Федосов С.В., Ибрагимов А.М., Соловьев Р.А., Мурзин Н.В., Тараканов Д.В., Лапшин С.С.// Вест. МГСУ. 2013. № 4. С. 121-128; *Fedosov S.V., Ibragimov A.M., Solov'ev R.A., Murzin N.V., Tarakanov D.V., Lapshin S.S. // Vest. MGSU. 2013. N 4. P. 121-128 (in Russian).*

Кафедра информационных технологий

УДК 661.183.1:669(33+243+253)

Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, А.И. Никитина, К.Х. Хакимболатова

ИЗУЧЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НОВЫМ МАКРОПОРИСТЫМ АНИОНИТОМ

(АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»)
e-mail: ics_kamila@mail.ru

На основе глицидилипроизводного бензиламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленимина получен новый комплексообразующий анионит сетчатой структуры. Он обладает статической обменной емкостью по 0,1 н раствору HCl 4,8 мг-экв/г, благодаря чему анионит может быть использован для сорбции ионов различных металлов в гидрометаллургии и для решения некоторых экологических проблем. Исследована сорбция двухвалентных ионов меди, никеля и кобальта из модельных сульфатных одно-, двух- и трехкомпонентных растворов в статических условиях. Изучено влияние концентрации растворов на сорбционные характеристики анионита.

Ключевые слова: анионит, ионы меди, никеля и кобальта, изотерма сорбции, сорбционная емкость, селективность

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время многие из поверхностных источников централизованного водоснабжения подвергаются высоким антропогенным нагрузкам и имеют тенденцию к быстрому ухудшению качества воды. В сложившейся ситуации решение проблемы подготовки питьевой воды, соответствующей требованиям, является весьма актуальной. На многих водоочистных станциях, где производится обработка воды, подвергшейся антропогенному воздействию, есть различные сооружения, в которых реализована адсорбционная стадия очистки. Для ряда производств водоочистка от металлов и различных солей является недостаточной, поскольку возникает необходимость полноценной промышленной водоподготовки с удалением любых, даже самых малых примесей [1].

Одним из крупнейших водопотребителей является цветная металлургия [2]. Так наибольшее водопотребление характерно для никель-кобальтового производства, которое составляет 1270 млн.м³/г, при этом количество сбрасываемых сточных вод достигает 165 млн.м³/г. Сточные воды, образующиеся на предприятиях цветной металлургии, и содержащиеся в них соединения тяжелых металлов представляют серьезную опасность для водных экосистем. Сокращение потребления свежей воды для технологических нужд, введение полного водооборота и очистка всех

промышленных стоков перед сбросом их в водоемы является важнейшей и сложной технической задачей [3]. Существенный вклад в улучшение показателей извлечения металлов и рационального использования металлургического сырья может внести разработка и внедрение прогрессивных гидрометаллургических методов на основе сорбции. Основной проблемой комплексного использования сульфидных медно-никелевых руд является повышение извлечения никеля, меди и кобальта.

Поиск ионообменников, обладающих селективностью, имеет большое значение, поскольку ионный обмен занимает важное место среди основных методов разделения, концентрирования и очистки разнообразных смесей веществ. Значения емкости и избирательности по отношению к целевым ионам являются основными характеристиками при выборе сорбента для практического применения [4]. Иониты, проявляющие высокую селективность к некоторым ионам или группам ионов, как правило, содержат функциональные группы, способные образовывать комплексы с катионами металлов.

Нами на основе глицидилового производного бензиламина (ГБА), аллилглицидилового эфира (АГЭ) и полиэтиленимина (ПЭИ) синтезирован комплексообразующий макропористый анионит.

Цель работы – изучение селективности сорбции двухвалентных ионов тяжелых металлов анионитом на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глицидилпроизводное бензиламина получали эпоксидированием бензиламина эпихлоргидрином в присутствии едкого натра при температуре 50 °C в течение 6 ч. Содержание эпоксидных групп в нем равняется 31,7%. Затем проводили его конденсацию с аллилиглицидиловым эфиром и полиэтиленимином в растворе диметилформамида при массовом соотношении ГБА:АГЭ:ПЭИ, равном 1:1:2, температуре 65-70 °C и продолжительности 5 ч, после чего форконденсат отверждали при температуре 100-110 °C в течение 60 ч. После этого полимер измельчали и получали анионит с размерами частиц 0,5-1,0 мм, который переводили в OH⁻-форму обработкой 5%-ным раствором NaOH. Промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали на воздухе. В результате был получен новый анионит пространственного строения со статической обменной емкостью по 0,1 н раствору HCl 4,8 мг-экв/г. Структуру поверхности анионита исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем микроскопе JSM-6510 LA фирмы JEOL (Япония) при разрешающей способности микроскопа 30 нм/см.

Сорбцию ионов Cu²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺ анионитом на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ в OH-форме изучали в статических условиях при соотношении сорбент:раствор, равном 1:400, комнатной температуре 20±2 °C, варьируя концентрации металлов в растворах CuSO₄ – от 0,139 до 2,092 г/л, NiSO₄ – от 0,095 до 1,957 г/л, CoSO₄ – от 0,098 до 1,964 г/л. Для приготовления модельных растворов использовали соли CuSO₄·5H₂O, NiSO₄·7H₂O и CoSO₄·7H₂O квалификации «х.ч».

Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 М NH₄Cl по волнам восстановления Cu²⁺ ($E_{1/2} = -0,16$ В), Ni²⁺ ($E_{1/2} = -1,12$ В) и Co²⁺ ($E_{1/2} = -1,36$ В). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в терmostатированной ячейке при температуре 25±0,5 °C, используя ртутный капающий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки сорбционных характеристик анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ было изуче-

но извлечение двухвалентных ионов меди, никеля и кобальта в зависимости от концентрации растворов. При извлечении ионов Cu²⁺ из однокомпонентного раствора CuSO₄ было найдено, что с увеличением содержания меди в растворе сорбционная емкость возрастает и достигает наибольшего значения 434,0 мг/г. Кроме того, было установлено, что в интервале концентраций растворов от 0,203 до 2,063 г/л кобальта полностью отсутствует поглощение катионов Co²⁺ из однокомпонентного раствора CoSO₄ анионитом на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции ионов Cu²⁺ из модельных одно-, двух- и трехкомпонентного сульфатных растворов сложного состава.

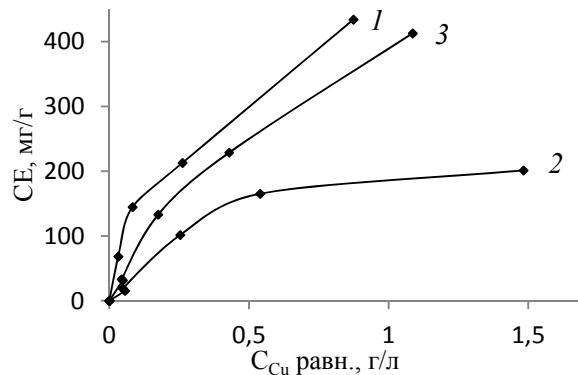


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов меди из однокомпонентного (1), двухкомпонентного медь-, кобальтсодержащего (2) и трехкомпонентного медь-, никель-, кобальтсодержащего (3) растворов анионитом на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ (продолжительность 1 сут)

Fig. 1. Sorption isotherms of copper ions from the one-component (1), the two-component copper-, cobalt containing (2) and the three-component copper-, nickel-, cobalt containing (3) solutions by anionite based on GBA, AGE and PEI (duration is 1 day)

Из рис. 1 видно, что введение в раствор CuSO₄ сульфата кобальта приводит к значительному снижению СЕ анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ по ионам Cu²⁺ с 434,0 до 201,2 мг/г. Ионы Co²⁺, хотя и не поглощаются анионитом, но затрудняют сорбцию катионов Cu²⁺, вероятно, из-за образования ассоциатов (ионных пар, тройников и т.д.). Добавление к медь-, кобальтсодержащему раствору сульфата никеля способствует улучшению поглощения ионов Cu²⁺. СЕ анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ по отношению к ионам Cu²⁺ в трехкомпонентном медь-, никель-, кобальтсодержащем растворе, хотя несколько меньше, чем при их извлечении из однокомпонентного раствора сульфата меди, но значительно выше, чем при сорбции из раствора, содержащего смесь сульфатов меди и кобальта, и составляет 370,8 мг/г.

Изотермы сорбции ионов Ni²⁺ из модельных одно- и трехкомпонентного медь-, никель-, кобальтсодержащего сульфатных растворов представлены на рис. 2.

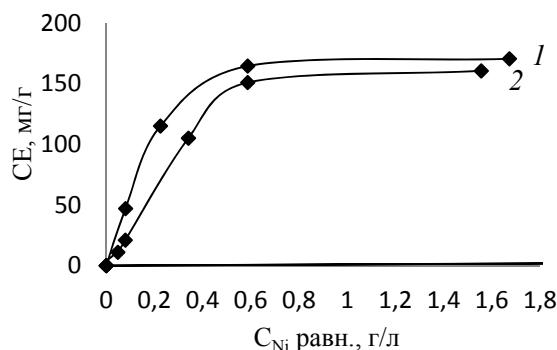


Рис. 2. Изотермы сорбции Ni^{2+} из одно- (1) и трехкомпонентного (2) сульфатных модельных растворов анионитом на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ (продолжительность 1 сут)

Fig. 2. Sorption isotherms of Ni^{2+} ions from the one- (1) and three-component (2) sulfate model solutions by anionite based on GBA, AGE and PEI (duration is 1 day)

Из рис. 2 следует, что присутствие в растворе ионов Cu^{2+} и Co^{2+} оказывает незначительное влияние на сорбцию катионов Ni^{2+} , снижая СЕ от 170,4 мг/г (однокомпонентный раствор) до 160,4 мг/г (трехкомпонентный раствор). Это уменьшение поглощающей способности анионита обусловлено, по-видимому, конкурентной сорбцией катионов меди. При этом обменная емкость анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ выше, чем анионообменника, полученного из АГЭ и ПЭИ, у которого она составляет 4,8 мг-экв/г (141 мг/г) [5].

Сорбционные характеристики анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ при извлечении ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из двухкомпонентных сульфатных медь-, кобальтсодержащих растворов (продолжительность 1 сут)
Table 1. Sorption characteristics of the anionite based on GBA, AGE and PEI at extracting Cu^{2+} and Co^{2+} ions from two-component sulphate copper-, cobalt-containing solutions (duration is 1 day)

№ раствора	рН		$\text{C}_{\text{Me}}^{2+}$ в исходном растворе, г/л		Степень извлечения, %		СЕ, мг/г	
	исходного раствора	раствора после сорбции	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}
1	6,01	6,79	0,095	2,112	41,47	0,00	15,6	0,0
2	5,92	6,77	0,095	1,075	49,83	0,00	18,8	0,0
3	5,54	5,88	0,508	0,538	49,96	0,00	101,6	0,0
4	5,37	5,32	0,953	0,122	43,32	0,00	165,2	0,0
5	5,18	5,16	1,986	0,098	25,34	0,00	201,2	0,0

Сорбционные характеристики анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ при извлечении ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из трехкомпонентных сульфатных медь-, никель-, кобальтсодержащих растворов (продолжительность 1 сут)
Table 2. Sorption characteristics of the anionite based on GBA, AGE and PEI at extracting Cu^{2+} and Co^{2+} ions from the three-component sulphate copper-, nickel-, cobalt-containing solutions (duration is 1 day)

№ раствора	рН		$\text{C}_{\text{Me}}^{2+}$ в исходном растворе, г/л			Степень извлечения, %			СЕ, мг/г		
	исходного раствора	раствора после сорбции	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
1	5,97	6,85	0,139	1,957	1,964	44,28	30,50	0,00	19,2	160,4	0,0
2	5,94	6,98	0,135	0,964	1,075	64,70	39,10	0,00	34,8	150,8	0,0
3	5,55	6,14	0,508	0,587	0,486	62,47	41,87	0,00	126,8	98,4	0,0
4	5,16	5,48	0,937	0,095	0,098	55,92	49,79	0,00	209,6	18,8	0,0
5	5,12	5,40	2,092	0,095	0,098	44,31	22,75	0,00	370,8	8,8	0,0

Сорбционные характеристики анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ, найденные при извлечении ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из сульфатных двухкомпонентного медь-, кобальтсодержащего и трехкомпонентного медь-, никель-, кобальтсодержащего растворов, представлены в табл. 1, 2.

Как видно из табл.1, при увеличении содержания меди в исходных двухкомпонентных сульфатных растворах в 20 раз СЕ по ионам Cu^{2+} увеличивается от 15,6 до 201,2 мг/г. Ионы Co^{2+} при этом не поглощаются в широком интервале концентраций. Следовательно, анионит на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ обладает избирательностью по отношению к ионам Cu^{2+} в присутствии катионов Co^{2+} .

Данные табл. 2 показывают, что при повышении концентрации ионов меди в трехкомпонентном растворе в 15 раз, СЕ анионита по ионам Cu^{2+} возрастает с 19,3 до 370,8 мг/г. При этом степень их извлечения выше, чем из двухкомпонентных медь-, кобальтсодержащих растворов (табл. 1). Ионы Ni^{2+} поглощаются анионитом хуже, чем катионы меди. В трехкомпонентных медь-, никель-, кобальтсодержащих растворах в исследованном интервале концентраций ионы Co^{2+} не сорбируются. Суммарная обменная емкость анионита по ионам меди и никеля достигает 179,6-379,6 мг/г. Благодаря селективным свойствам анионита на

Таблица 1

Сорбционные характеристики анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ при извлечении ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из двухкомпонентных сульфатных медь-, кобальтсодержащих растворов (продолжительность 1 сут)

Table 1. Sorption characteristics of the anionite based on GBA, AGE and PEI at extracting Cu^{2+} and Co^{2+} ions from two-component sulphate copper-, cobalt-containing solutions (duration is 1 day)

Таблица 2

Сорбционные характеристики анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ при извлечении ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из трехкомпонентных сульфатных медь-, никель-, кобальтсодержащих растворов (продолжительность 1 сут)

Table 2. Sorption characteristics of the anionite based on GBA, AGE and PEI at extracting Cu^{2+} and Co^{2+} ions from the three-component sulphate copper-, nickel-, cobalt-containing solutions (duration is 1 day)

№ раствора	рН		$\text{C}_{\text{Me}}^{2+}$ в исходном растворе, г/л			Степень извлечения, %			СЕ, мг/г		
	исходного раствора	раствора после сорбции	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
1	5,97	6,85	0,139	1,957	1,964	44,28	30,50	0,00	19,2	160,4	0,0
2	5,94	6,98	0,135	0,964	1,075	64,70	39,10	0,00	34,8	150,8	0,0
3	5,55	6,14	0,508	0,587	0,486	62,47	41,87	0,00	126,8	98,4	0,0
4	5,16	5,48	0,937	0,095	0,098	55,92	49,79	0,00	209,6	18,8	0,0
5	5,12	5,40	2,092	0,095	0,098	44,31	22,75	0,00	370,8	8,8	0,0

основе ГБА, АГЭ и ПЭИ, его можно использовать для группового извлечения катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} , отделяя их от ионов Co^{2+} .

Исследование избирательности сорбции ионов тяжелых металлов посвящено сравнительно небольшое количество работ [6-9]. Для этого авторами используются различные сорбенты. Для селективного извлечения ионов Cu^{2+} из многокомпонентных растворов, содержащих, кроме меди, ионы никеля, кобальта и цинка, может быть использован хелатообразующий сорбент N-(2-карбоксиэтил)-аминометилполистирол [6]. Несмотря на то, что волокнистые хелатные азотфосфорсодержащие иониты являются эффективными сорбентами для ионов тяжелых металлов из многокомпонентных водных растворов, они не проявляют избирательности по отношению к двухвалентным ионам меди и кобальта [7]. Полифункциональные аниониты на основе аллилбромида, эпихлоргидрина и ПЭИ не обладают селективными свойствами по отношению к ионам Cu^{2+} и Co^{2+} при их сорбции из сульфатных растворов [8]. Анионит на основе анилина, эпихлоргидрина и полиэтиленполиамина избирательно извлекает ионы меди в присутствии ионов кобальта [9]. Замена в его структуре полиамина на ПЭИ приводит к отсутствию селективных свойств анионита по отношению к ионам Cu^{2+} и Co^{2+} .

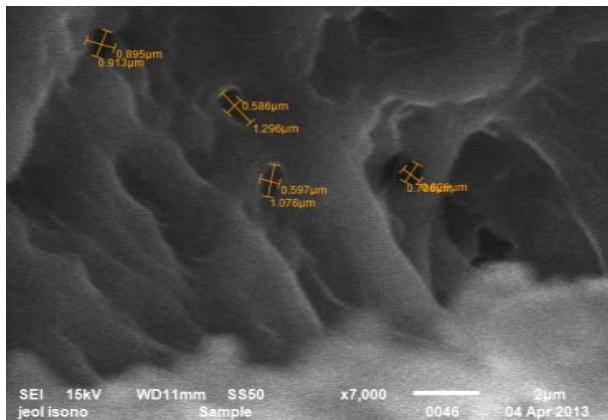


Рис. 3. Электронный микроснимок поверхности анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ
Fig. 3. Electron micrograph of surface of anionite based on GBA, AGE and PEI

Селективность в значительной степени определяется сорбционными свойствами анионита, а также природой внешнего электролита. Избирательность зависит от заряда ионов, их гидратации, способности к образованию координационных связей с активными группами сорбента [4]. Селективность ко многим ионам в сшитых ионитах обусловлена также геометрическим совпадением (близостью) объема полостей с объемом (ра-

диусом) ионов [10]. На рис. 3 представлен электронный микроснимок, дающий представление о структуре поверхности анионита.

Данные электронной микроскопии показывают, что анионит на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ имеет складчатую поверхность с развитой системой макропор. Их размеры варьируются в широких пределах от 0,246 до 1,953 мкм. Вероятно, наличие макропор и функциональных групп (вторичные и третичные аминогруппы, а также ОН-группы) способствует проявлению селективных свойств. Более высокие его сорбционные свойства по отношению к ионам меди объясняются, по-видимому, образованием наиболее прочных комплексов, что было установлено для анионита на основе АГЭ и ПЭИ [5].

Таким образом, было установлено наличие селективности сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в присутствии ионов Co^{2+} из модельных сульфатных многокомпонентных растворов новым макропористым анионитом на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ. В связи с этим является перспективным его использование для их разделения в гидрометаллургических процессах и аналитической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Металлургия тяжелых цветных металлов. Учеб. пособие. / Под ред. Марченко Н.В., Вершинина Е.П., Гильдебрандт Э.М. Красноярск: ИПК СФУ. 2009. 394 с.; Metallurgy of heavy non-ferrous metals. Tutorial. Ed. Marchenko N.V., Vershinina E.P., Gildebrandt E.M. Krasnoyarsk. 2009. 394 p. (in Russian).
2. Передерий О.Г., Микшевич Н.В. Охрана окружающей среды на предприятиях цветной металлургии. М.: Металлургия. 1991. 192 с.; Perederiy O.G., Mikshevich N.V. Environmental protection in enterprises of non-ferrous metallurgy. M.: Metallurgiya. 1991. 192 p. (in Russian).
3. Снурников А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. М.: Металлургия. 1977. 272 с.; Snurnikov A.P. Integrated use of raw materials in the non-ferrous metallurgy. M.: Metallurgiya. 1977. 272 p. (in Russian).
4. Бобкова Л.А., Козик В.В., Односторонцева Т.В., Петрова В.В. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. Вып. 8. С. 1084-1089; Bobkova L.A., Kozik V.V., Odnostorontseva T.V., Petrova V.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2012. V. 85. N 8. P. 1084-1089 (in Russian).
5. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Kovrigina T.V., Iskakova R.A., Никитина А.И. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. Вып. 10. С. 1693-1698; Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Iskakova R.A., Nikitina A.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2004. V. 77. N 10. P. 1693-1698 (in Russian).
6. Неудачина Л.К., Пестов А.В., Баранова Н.В., Старцев В.А. // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 238-250; Neudachina L.K., Pestov A.V., Baranova N.V., Startsev V.A. // Analitika i kontrol. 2011. V. 15. N 2. P. 238-250 (in Russian).
7. Грачек В.И., Шункевич А.А., Марцинкевич Р.В. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. Вып. 8. С. 1270-1275;

- Grachev V.I., Shunkevich A.A., Martsinkevich R.V. //**
Zhurn. Prikl. Khimii. 2011. V. 84. N 8. P. 1270-1275 (in Russian).
8. **Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Никитина А.И., Ковригина Т.В., Хакимболова К.Х. // Цветн. металлы. 2008. № 3. С. 35-37;**
Ergozhin E.E., Chalov T.K., Nikitina A.I., Kovrigina T.V., Khakimbolatova K.Kh. // Tsvetnye metally. 2008. N 3. P. 35-37 (in Russian).
9. **Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мельников Е.А., Хакимболова К.Х., Никитина А.И. // Хим. журн. Казахстана. 2012. № 2. С. 93-97;**
Ergozhin E.E., Chalov T.K., Melnikov E.A., Khakimbolatova K.Kh., Nikitina A.I. // Khim. Zhurn. Kazakhstana 2012. N 2. P. 93-97 (in Russian).
10. **Сенявин М.М. Основные этапы и перспективы развития исследования ионообменных процессов / Сб. «Ионный обмен». М.: Наука. 1981. С. 5-24;**
Senyavin M.M. Basic stages and prospects of development of studies of ion exchange processes / Collection «Ion exchange». M.: Nauka. 1981. P.5-24 (in Russian).

Лаборатория ионообменных смол и мембран

УДК 576/8

В.А. Холоднов, М.Ю. Лебедева

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДНО-ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В УСЛОВИЯХ ИНТЕРВАЛЬНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИНФОРМАЦИИ (НА ПРИМЕРЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ВЫПУСКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННОГО
ПРЕДПРИЯТИЯ В РЕКУ)**

(Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Филиал Национального исследовательского университета «МЭИ»)
e-mail: holodnow@yandex.ru; marilieb@yandex.ru

В статье исследовано влияние выпуска сточных вод промышленных предприятий на степень загрязнения воды в реке города в условиях интервальной неопределенности исходной информации. На основе математической модели рассматриваемого процесса с помощью системы компьютерной математики Mathcad рассматривается стационарный неконсервативный перенос загрязняющих веществ и оцениваются изменения концентраций растворенного кислорода, биохимической потребности кислорода и нитратов по длине реки при различных возмущениях параметров выпуска сточных вод промышленными предприятиями.

Ключевые слова: сточные воды, интервальная неопределенность, концентрация растворенного кислорода, дефицит кислорода, биохимическая потребность кислорода, концентрация нитратов, Mathcad

Математическое описание процесса стационарного неконсервативного переноса загрязняющих веществ состоит из уравнений материального и теплового балансов и эмпирических соотношений. Ранее нами предложена модель, позволяющая проанализировать динамику распределения загрязнений на основе полной информации об источнике загрязнений и гидродинамике водного потока реки, принимающего в себя сточные воды. Система уравнений предложенной модели и условные обозначения приведены в [1].

При моделировании различных объектов практически всегда имеет место неопределенность исходной информации. В силу этого обстоятельства для решения подобного рода задач

появилось новое научное направление, которое учитывает неопределенность исходной информации [3, 4, 6, 8].

При построении математической модели исследуемого процесса в качестве неопределенности исходной информации были приняты интервальные оценки неопределенных параметров стоков промышленного предприятия Q_w , N_w , S_w , и интервальные оценки неопределенных параметров математического описания K_{n20} , K_{S20} .

Основной уровень, интервалы варьирования и границы области значений неопределенных параметров приведены в таблице.

Для расчета значений верхних и нижних границ концентраций растворенного кислорода,

биохимической потребности кислорода и нитратов в реке с учетом интервальной неопределенности воспользуемся аналитическим решением соответствующих уравнений математического описания [1]. Аналитические решения представлены в виде уравнений:

$$, \quad (1)$$

$$. \quad (2)$$

Таблица
Значения неопределенных параметров
Values of uncertain parameters

Уровни/границы интервалов	Значения неопределенных параметров				
	Q_w	N_w	S_w	K_{n20}	K_{S20}
Номинальный режим	50	50	400	0.005	0.01
Интервал варьирования	10	10	100	0.001	0.004
Верхняя граница интервала	60	60	500	0.006	0.014
Нижняя граница интервала	40	40	300	0.004	0.006

Для дефицита растворенного кислорода аналитическое решение имеет вид:

$$(3)$$

Представим это решение в следующем виде [5]:

$$\times \quad (4)$$

где

$$, \quad (5)$$

$$, \quad (6)$$

$$, \quad (7)$$

$$, \quad (8)$$

$$, \quad (9)$$

$$. \quad (10)$$

Вычислим верхние и нижние границы для концентраций растворенного кислорода (РК), биохимической потребности кислорода (БПК) и нитратов (N) в реке с учетом интервальной неопределенности в соответствии с правилами интервальной математики [2] по формулам (11)-(14):

$$, \quad (11)$$

$$, \quad (12)$$

$$- - - - - \times - - - - - \quad (13)$$

$$= = = = = \quad (14)$$

В формулах (11)-(14) нижняя черта под символом соответствует наименьшему значению

неопределенного параметра, верхняя черта – наибольшему. Полученные результаты для биохимической потребности кислорода (БПК) и нитратов (N) в реке с учетом интервальной неопределенности показаны на рис. 1.

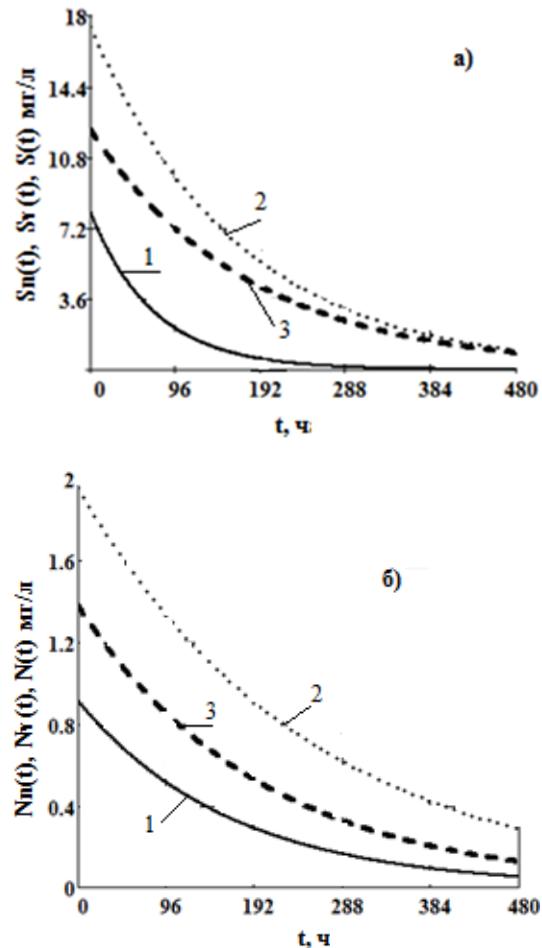


Рис. 1. Динамика изменения концентраций с учетом интервальной неопределенности а) – биохимической потребности кислорода, 1 – $S_n(t)$, 2 – $S_v(t)$, 3 – $S(t)$, б) – нитратов, 1 – $N_n(t)$, 2 – $N_v(t)$, 3 – $N(t)$

Fig. 1. Dynamics of change in biochemical oxygen demand taking into account interval uncertainty. 1 – $S_n(t)$, 2 – $S_v(t)$, 3 – $S(t)$, б) – нитратов, 1 – $N_n(t)$, 2 – $N_v(t)$, 3 – $N(t)$

График, представленный на рис. 1а, показывает нижнюю границу $S_n(t)$, номинальное значение $S(t)$ и верхнюю границу $S_v(t)$ биохимической потребности кислорода (БПК) с учетом интервальной неопределенности и, соответственно, на рис. 1б – нитратов: $N_n(t)$, $N(t)$, $N_v(t)$.

Полученные результаты для концентрации растворенного кислорода и дефицита растворенного кислорода с учетом интервальной неопределенности показаны на рис. 2.

График, представленный на рис. 2а, показывает нижнюю границу $RKO_n(t)$, номинальное значение $RKO(t)$ и верхнюю границу $RKO_v(t)$ концентрации растворенного кислорода (РК) с учетом интервальной неопределенности и, соответственно,

но, на рис. 2б – дефицита растворенного кислорода: $\varepsilon_n(t)$, $\varepsilon(t)$, $\varepsilon_v(t)$.

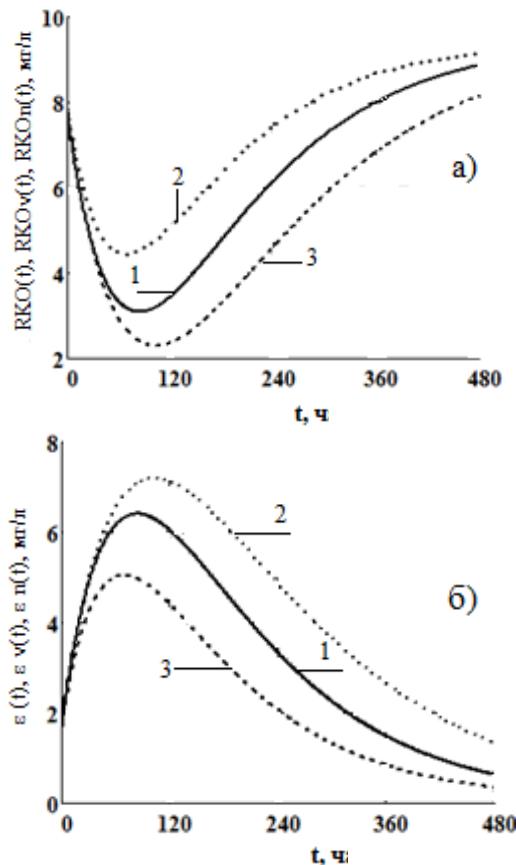


Рис. 2. Динамика изменения концентрации с учетом интервальной неопределенности а) – растворенного кислорода, 1 – RKO(t), 2 – RKO_v(t), 3 – RKOn(t), б) – дефицита растворенного кислорода, 1 – $\varepsilon(t)$, 2 – $\varepsilon_v(t)$, 3 – $\varepsilon_n(t)$

Fig. 2. Dynamics of change in dissolved oxygen and deficit of dissolved oxygen taking into account interval uncertainty. 1 – RKO(t), 2 – RKO_v(t), 3 – RKOn(t), б) – dissolved oxygen deficit, 1 – $\varepsilon(t)$, 2 – $\varepsilon_v(t)$, 3 – $\varepsilon_n(t)$

В общем случае не всегда удается найти аналитическое решение уравнений математического описания. При этом для вычисления верхних и нижних границ концентраций РК, БПК и нитратов возможно воспользоваться известными компьютерными технологиями интервального решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений [7, 9].

На основе проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Прогнозные оценки предполагаемых последствий антропогенного воздействия на водные объекты, получаемые в результате математического моделирования с учетом интервальной неопределенности параметров математического описания, позволяют более полно оценить ожи-

даемые ущербы и сформулировать рекомендации по их минимизации.

2. Разработанная методология моделирования водно-экологических процессов позволяет получить нижние и верхние оценки концентраций растворенного кислорода, биохимической потребности кислорода и нитратов в речной воде в условиях неопределенности исходной информации.

3. Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что традиционный метод вычислений при номинальных значениях параметров математического описания является не совсем корректным. Для повышения надежности результатов моделирования следует использовать интервальные оценки неопределенных параметров математического описания.

ЛИТЕРАТУРА

- Холоднов В.А., Лебедева М.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 9. С. 76-79;
Kholidnov V.A., Lebedeva M.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 9. C. 76-79 (in Russian).
- Алефельд Г., Херцбергер Ю. Введение в интервальные вычисления: М.: Мир. 1987. 360 с.;
Alefeldt G., Hertzberger Yu. Introduction to interval computations: M.: Mir. 1987. 360 p. (in Russian).
- Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Лаптева Т.В. Оптимизация технических систем. М.: КНОРУС. 2012. 432 с.;
Ostrovskiy G.M., Ziyatdinov N.N., Lapteva T.V. Optimization of technical systems M.: KNOrus. 2012. 432 p. (in Russian).
- Лаптева Т.В. Основы методологии решения задач проектирования оптимальных химико-технологических систем с учетом неопределенности в исходной информации. Дис ... д.т.н. Казань: КНИТУ. 2014. 401 с.;
Lapteva T.V. Fundamentals of problem of solving methodology of designing optimal chemical processes taking into account the uncertainty in a initial information. Dissertation for doctor degree on technical sciences. Kazan: KNITU. 2014. 401 p. (in Russian).
- Решение дифференциальных уравнений онлайн [Электронный ресурс]. <http://reshit-online.ru/diff-equation.html> (дата обращения: 06.09.2013);
Differential Equations online [electronic resource]. <http://reshit-online.ru/diff-equation.html> (date of access: 06.09.2013).
- Холоднов В.А., Лебедева М.Ю. Системный анализ и принятие решений. Решение задач оптимизации химико-технологических систем в среде Mathcad и Excel: уч. пособие. СПб.: СПбГТИ (ТУ). 2005. 220 с.;
Kholidnov V.A., Lebedeva M.Yu. System analysis and decision making. Solution of problems of optimization of chemical-technological systems in Mathcad and Excel. Tutorial. St. Petersburg.: SPbSTI (TU). 2005. 220 p. (in Russian).
- Холоднов В.А., Хайдаров А.Г. // Изв. Смоленск. гос. ун-та. 2010. № 4. С. 99–109;
Kholidnov V.A., Khaiydarov A.G. // Izv. Smolensk Gos. Un-ta. 2010. N 4. P. 99-109 (in Russian).
- Grossmann I.E., Floudas C.A. // Comp. Chem. Eng. 1987. V. 11. N 6. P. 675–693.
- Nickel K.L.E. // ZAMM. 1986. V. 66. N 11. P. 513–523.

СОДЕРЖАНИЕ**ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ****Хуснудинов И.Ш., Сафиуллина А.Г., Заббаров Р.Р., Хуснудинов С.И.**

Методы утилизации нефтяных шламов 3

ХИМИЯ(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)**Чапуркин В.В., Медведев В.П., Чапуркин С.В.**Особенности синтеза первичных пероксидных производных реакции фторсодержащих
карбонильных соединений с пероксидом водорода..... 21**Агатьев П.А., Шленев Р.М., Тарасов А.В.**

Синтез сульфонилхлоридных и сульфониламидных производных 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазолов..... 25

Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.Спин-орбитальное взаимодействие второго порядка в молекулах, содержащих атомы тяжелых
элементов: неэмпирическая спектроскопия и термохимия молекул галогенидов таллия 28**Голубев А.Е., Ларина Ю.Н., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.**Реологические свойства растворов диацетат целлюлозы – гидрофильный полимер в протонных
растворителях 33**Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Ситникова К.А., Белова Н.В., Шарнин В.А.**

Сольватация пиридина, 2,2'-дипиридила и пиперицина в метаноле и ацетонитриле..... 38

Сагдеев К.А., Хазипов М.Р., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М.

Растворимость полизопрена в сверхкритическом диоксиде углерода 43

Твардовский А.В., Набиулин В.В., Фомкин А.А.

Изменение термодинамических характеристик углеродного адсорбента АР-В

при адсорбции бензола..... 46

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)**Кунин А.В., Лапшин Д.Н.**Установление закономерностей гидрофобизации диоксида кремния марки БС-120
в условиях механических нагрузений 50**Попова С.С., Рябухова Т.О., Окишева Н.А.**Влияние модификации медного электрода на его электрохимическое поведение
в растворе аминокислот 55**Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П., Гречин О.В.**Регулирование кислотно-основных свойств алюмосиликатных материалов с целью влияния
на степень очистки оливкового масла 58**Чередниченко А.Г., Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Аветисов И.Х.**Использование масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для анализа распределения
неорганических примесей в процессе синтеза и очистки три-(8-оксихинолята) алюминия..... 63**Порцель М.Н., Новиков В.Ю., Коновалова И.Н., Долгопятова Н.В.**Применение процесса электрохимического осаждения для очистки хондроитина сульфатов,
выделенных из морских гидробионтов 66

Верлока И.И., Бакин М.Н., Капранова А.Б.	
Об экспериментальных распределениях частиц сыпучих компонентов в разреженных потоках.....	70
Натареев С.В., Быков А.А., Захаров Д.Е., Натареев О.С.	
Динамика сорбции и десорбции ионов меди в кольцевом слое катионита	73
Котков А.А., Мизонов В.Е., Елин Н.Н.	
Ячеичная модель кинетики тепловлагопереноса при сушке листового материала параллельным потоком газа	77
Варламов Е.С., Бобков С.П.	
Алгоритм прогнозирования температуры газовой среды при пожаре в здании	82

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Никитина А.И., Хакимболатова К.Х.	
Изучение селективности сорбции катионов тяжелых металлов новым макропористым анионитом	85
Холоднов В.А., Лебедева М.Ю.	
Математическое моделирование водно-экологических процессов в условиях интервальной неопределенности информации (на примере исследования влияния выпуска сточных вод промышленного предприятия в реку)	89

C O N T E N T S

R E V I E W S

Khusnutdinov I.Sh., Safiulina A.G., Zabbarov R.R., Khusnutdinov S.I.

Utilization methods of oil-slimes 3

C H E M I S T R Y

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)**Chapurkin V.V., Medvedev V.P., Chapurkin S.V.**Peculiarities of primary peroxide derivatives synthesis of reaction of fluorine-containing carbonyl
compounds with hydrogen peroxide 21**Agatyev P.A., Shlenev R.M., Tarasov A.V.**

Synthesis of sulfonyl chloride and sulfonyl amide derivatives of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazoles 25

Smirnov A.N., Solomonik V.G.Second-order spin-orbit coupling in heavy element-containing species: non-empirical molecular spectroscopy
and thermochemistry of thallium halides 28**Golubev A.E., Larina Yu.N., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A.**

Rheological properties of solution of cellulose diacetate – hydrophilic polymer in protonic solvents 33

Kuz'mina I.A., Usacheva T.R., Sitnikova K.A., Belova N.V., Sharnin V.A.

Solvation of pyridine, 2,2'-dipyridyl and piperidine in methanol and acetonitrile 38

Sagdeev K.A., Khazipov M.R., Sagdeev A.A., Gumerov F.M.

Solubility of polyisoprene in supercritical carbon dioxide 43

Tvardovskiy A.V., Nabiulin V.V., Fomkin A.A.

Change in thermodynamic parameters of carbonad sorbent AR-V at benzene adsorption 46

C H E M I C A L T E C H N O L O G Y

(inorganic and organic substances.

Theoretical fundamentals)

Kunin A.V., Lapshin D.N.Determination of hydrophobization mechanism of silicon dioxide of WC-120 trade mark
under mechanical loads 50**Popova S.S., Ryabukhova T.O., Okisheva N.A.**

Efect of copper electrode modification on its electrochemical behavior in amino acids solution 55

Razgovorov P.B., Nagornov R.S., Razgovorova M.P., Grechin O.V.

Regulation of aluminosilicate materials acid-base properties for action on purification degree of olive oil 58

Cherednichenko A.G., Avetisov R.I., Akkuzina A.A., Avetisov I.Kh.Application of mass spectrometry with inductively coupled plasma for analysis of inorganic impurities
distribution in synthesis process and purification of aluminum tri-(8-oxyquinolate) 63**Portsel M.N., Novikov V.Yu., Konovalova I.N., Dolgopyatova N.V.**Application of electro-chemical deposition for purification of chondroitin sulphate extracted
from see hydrocoles 66

Verloka I.I., Bakin M.N., Kapranova A.B.	
On experimental distributions of particles of loose components in rarefied flows	70
Natareev S.V., Bykov A.A., Zakharov D.E., Natareev O.S.	
Dynamics of sorption and desorption of copper ions in cationite ring layer	73
Kotkov A.A., Mizonov V.E., Yelin N.N.	
Cell model of heat and moisture transfer kinetics at drying sheet material by parallel gas flow	77
Varlamov E.S., Bobkov S.P.	
Gas environment temperature prediction algorithm under fire in building	82

**ECOLOGICAL PROBLEMS
OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

Ergozhin E.E., Chalov T.K., Nikitina A.I., Khakimbolatova K.Kh.	
Study of sorption selectivity of heavy metal cations by new macroporous anionites	85
Kholodnov V.A., Lebedeva M.Yu.	
Mathematic modeling water-ecological processes at conditions of interval uncertainty of information by example of study of effect of wastewater emission of industrial enterprise to river	89

A B S T R A C T S**I.Sh. KHUSNUTDINOV, A.G. SAFIULINA, R.R. ZABBAROV, S.I. KHUSNUTDINOV
UTILIZATION METHODS OF OIL-SLIMES**

In the review the generalized classification of oil-slimes forming at oil-refining and oil-producing industries is presented. Comparative analysis of methods of oil-slimes neutralization and utilization is given.

Key words: oil-slime, utilization, neutralization

**V.V. CHAPURKIN, V.P. MEDVEDEV, S.V. CHAPURKIN
PECULIARITIES OF PRIMARY PEROXIDE DERIVATIVES SYNTHESIS OF REACTION
OF FLUORINE-CONTAINING CARBONYL COMPOUNDS WITH HYDROGEN PEROXIDE**

At interaction of aliphatic, cyclic and aromatic fluorine-containing carbonyl compounds with hydrogen peroxide 1- hydroxyl-1- hydroperoxides were formed, hydro carbonic analogs of which are not mainly stable. Possibility of their extraction and further chemical transformations are discussed.

Key words: hydrogen peroxide, fluorine-containing carbonyl compounds, hydroxyl hydroperoxides, trifluormethyl, pentafluorophenyl

**P.A. AGATYEV, R.M. SHLENEV, A.V TARASOV
SYNTHESIS OF SULFONYL CHLORIDE AND SULFONYL AMIDE DERIVATIVES
OF 2,5-DIPHENYL-1,3,4-OXADIAZOLES**

The reaction of benzohydrazide acylation with 2-substituted-5-sulfobenzoic acid dichlorides and subsequent cyclization of the intermediates in thionyl chloride was investigated. A new method of indirectly introducing of the sulfonyl chloride and sulfonamide group in the 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazoles was developed.

Key words: chlorosulfonation, 1,3,4-oxadiazole, sulfobenzoic acids dichlorides, sulfonul chloride, acylation, sulfonylamides

**A.N. SMIRNOV, V.G. SOLOMONIK
SECOND-ORDER SPIN-ORBIT COUPLING IN HEAVY ELEMENT-CONTAINING SPECIES:
NON-EMPIRICAL MOLECULAR SPECTROSCOPY AND THERMOCHEMISTRY
OF THALLIUM HALIDES**

Second-order spin-orbit coupling (SOC) effect on the molecular properties of heavy-atom containing species is studied by the two- and four-component relativistic methods, using TlX molecules (X = F, Cl, Br, I) as an example. Calculations are carried out by the coupled cluster methods, both the conventional singles-doubles with a perturbative correction for triple excitations, CCSD(T), and an explicitly correlated, CCSD(T)-F12, each one combined with an extrapolation to the complete basis set limit. Core-valence and higher-order electron correlation effects up to CCSDT(Q) are evaluated. Rather significant second-order SOC effects are revealed: SOC tends to shorten the Tl-X bond length, r_e , by 0.005–0.013 Å, to increase vibrational frequency, ω_e , by 1–3 cm⁻¹, and to increase the dissociation energy of the TlI molecule, D_0 , by 1.6 kcal·mol⁻¹. Theoretical molecular properties r_e , ω_e , and D_0 are in excellent agreement with experimental data: mean absolute deviation from experiment amounts to 0.0004 Å, 1.3 cm⁻¹, and 0.4 kcal·mol⁻¹, respectively.

Key words: molecular structure and spectra, second-order spin-orbit coupling, coupled cluster methods CCSD(T), CCSD(T)-F12, CCSDT(Q), complete basis set, core-valence electron correlation, higher-order correlation corrections, thallium halides

A.E. GOLUBEV, Yu.N. LARINA, S.A. KUVSHINOVA, V.A. BURMISTROV
RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SOLUTION OF CELLULOSE DIACETATE – HYDROPHILIC POLYMER IN PROTOMIC SOLVENTS

By the method of rotational viscosimetry the rheological properties of cellulose diacetate solutions were studied in the presence of chitosan and oxypropyl cellulose in a binary solvent mixture of acetic acid–water. A closeness of given systems to Newtonian fluids was shown. The activation mechanism of cellulose diacetate solutions flow was established. Cellulose diacetate is a hydrophilic polymer in a mixed solvent of acetic acid and water of various compositions. The thermodynamic parameters of the viscous flow were calculated. The influence of water and polymer additives on the rheology of cellulose diacetate solutions was revealed.

Key words: cellulose diacetate, chitosan, oxypropyl cellulose, rheology, dynamic viscosity, viscous flow activation entropy

I.A. KUZ'MINA, T.R. USACHEVA, K.A. SITNIKOVA, N.V. BELOVA, V.A. SHARNIN
SOLVATION OF PYRIDINE, 2,2'-DIPYRIDYL AND PIPERIDINE IN METHANOL AND ACETONITRILE

The geometrical parameters of pyridine (py), 2,2'-dipyridyl (2,2'-dipy) and piperidine (ppd) were investigated by means of quantum-chemical calculations. The distribution of electron density in the amine molecules in a free state and in a solvated state was studied and the enthalpies of py, 2,2'-dipy and ppd solvation in MeOH and AN were calculated. A comparative analysis of the results with the data on the transfer enthalpies of amines from MeOH to MeOH-AN mixed solvents, obtained by calorimetric method, was carried out. The changes in the energy of amines solvation at changing the composition of the solvent MeOH→AN were found to depend mainly on changes in a solvation state of their reactionary sites.

Key words: methanol, acetonitrile, pyridine, 2,2'-dipyridyl, piperidine, solvation

K.A. SAGDEEV, M.R. KHAZIPOV, A.A. SAGDEEV, F.M. GUMEROV
SOLUBILITY OF POLYISOPRENE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Experimental results are presented on the solubility study of pure and modified (polar additive-3.5 wt.% of chloroform) polyisoprene in supercritical carbon dioxide at temperatures of 343 K, 373 K, 393K in a pressure range of 15-34 MPa.

Key words: polyisoprene, supercritical carbon dioxide, solubility, co-solvent, crossover behavior

A.V. TVARDOVSKIY, V.V. NABIULIN, A.A. FOMKIN
CHANGE IN THERMODYNAMIC PARAMETERS OF CARBONAD SORBENT AR-V AT BENZENE ADSORPTION

A thermodynamic analysis of adsorption deformation of adsorbents was carried out. Calculations of changes in entropy and internal energy are presented for the carbon adsorbent AR-V at adsorption of benzene vapors.

Key words: adsorption, adsorbent, adsorbents adsorptive deformation, dilatometric method, adsorbents adsorptive deformation thermodynamics

A.V. KUNIN, D.N. LAPSHIN
DETERMINATION OF HYDROPHOBIZATION MECHANISM OF SILICON DIOXIDE OF WC-120 TRADE MARK UNDER MECHANICAL LOADS

In this work, mechanochemical modification of amorphous silicon dioxide (white carbon WC-120) with organosilicon liquid 136-41 was used as a way to make SiO₂ powder hydrophobic. Using IR-Fourier spectroscopy and element analysis it was determined that hydrophobization process includes chemisorption and physical adhesion of organosilicon liquid molecules on the surface of SiO₂. According to the study, amorphous SiO₂ shows the highest water-repellent properties if it is grinded during 10 min. with 8-10 wt.% of organosilicon liquid 136-41 in a vibration mill. The amount of energy inputted to material is equal to 1000-1100 J/g.

Key words: hydrophobization, silicon dioxide, mechanochemical activation, chemical bond, active sites, modification, surface, hydrophobicity

S.S. POPOVA, T.O. RYABUKHOVA, N.A. OKISHEVA

**EFFECT OF COPPER ELECTRODE MODIFICATION ON ITS ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR
IN AMINO ACIDS SOLUTION**

Effect of the electrode nature on the electrochemical behavior of amino acids -valine, leucine, methionine and asparaginic acid- was studied. It was established that the surface condition and the electrode surface layer material nature, in particular, considerable effects on the amino acids adsorption process. It allows to suggest their participation in the electrochemical process in a form of complexes in a solution and the surface complexes.

Key words: electrode surface, amino acids, adsorption

P.B. RAZGOVOROV, R.S. NAGORNOV, M.P. RAZGOVOROVA, O.V. GRECHIN

**REGULATION OF ALUMINOSILICATE MATERIALS ACID-BASE PROPERTIES FOR ACTION
ON PURIFICATION DEGREE OF OLIVE OIL**

Activated powder blue and pink clay with using acetic acid and the sodium carbonate changed the number of acidic and basic sites because contact of surface with an activating agent. Predomination appropriate sites in clay depends on the type of activators or the result of the presence of both active sites in these compositions. Such sites presence influences on the sorption ability of given materials in respect to different impure ingredients of olive oil.

Key words: blue clay, pink clay, pK spectra, IR spectra, olive oil, impure ingredients, free fatty acids, peroxides

A.G. CHEREDNICHENKO, R.I. AVETISOV, A.A. AKKUZINA, I.Kh. AVETISOV

**APPLICATION OF MASS SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA
FOR ANALYSIS OF INORGANIC IMPURITIES DISTRIBUTION IN SYNTHESIS PROCESS
AND PURIFICATION OF ALUMINUM TRI-(8-OXYQUINOLATE)**

The process of inorganic impurities distribution was studied at synthesis and purification of aluminum tri -(8-oxyquinolate) by the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma. Sources of contamination of final product were established. The improvement of technological process for enhancement of its quality was carried out.

Key words: mass-spectrometric analysis, organic phosphors, OSID-technology

M.N. PORTSEL, V.Yu NOVIKOV, I.N. KONOVALOVA, N.V. DOLGOPYATOVA
**APPLICATION OF ELECTRO-CHEMICAL DEPOSITION FOR PURIFICATION
OF CHONDROITIN SULPHATE EXTRACTED FROM SEE HYDROCOLES**

The purification method of chondroitin sulphate from salmon cartilaginous tissue and northern scate was proposed. Given method allows obtaining the receipt with mass-fraction of this polysaccharide of 90-95%. The method is based on electro-deposition of chondroitin sulphate, formation of hydro gel, its stabilization, washing and drying. The average molecular weight, optical and surface activity of chondroitin sulphate was determined for substance obtained on known technology and with application of electro-deposition.

Key words: see hydrocoles, chondroitin sulphate, electro-chemical deposition, hydro gel

I.I. VERLOKA, M.N. BAKIN, A.B. KAPRANOVA
**ON EXPERIMENTAL DISTRIBUTIONS OF PARTICLES OF LOOSE COMPONENTS
IN RAREFIED FLOWS**

The experimental results on determination the spraying angle are considered for particles of solid dispersed media at the interaction with brush elements having unidirectional spiral helical winding on cylindrical surface of the mixing drum, which is rotated above moving horizontal belt.

Key words: loose material, mixing, mixing drum, brush elements, spraying angle

S.V. NATAREEV, A.A. BYKOV, D.E. ZAKHAROV, O.S. NATAREEV
DYNAMICS OF SORPTION AND DESORPTION OF COPPER IONS IN CATIONITE RING LAYER

The mathematical description was proposed for the ion exchange adsorption and desorption processes of copper ions in an apparatus with ring layer of sulfonic acid cationite. The adequacy of description to real process was established.

Key words: ion exchange, apparatus with fixed ring layer of cationite

A.A. KOTKOV, V.E. MIZONOV, N.N. YELIN
CELL MODEL OF HEAT AND MOISTURE TRANSFER KINETICS AT DRYING
SHEET MATERIAL BY PARALLEL GAS FLOW

A cell mathematical model of heat and moisture content evolution in a material sheet at drying by a gas flow which is parallel to its surface is proposed. The longitudinal section of the material is presented by a two-dimensional net of cell while the gas flow is presented by one-dimensional net. The cells of material contacting with the gas cells can exchange with heat and moisture, which propagate then over the material by means of heat and moisture conduction. Some results of numerical experiments are presented and influence of the reverse of gas flow on the drying process is estimated.

Key words: sheet material, moisture content, drying, heat emission, moisture emission, heat conduction, moisture conduction, cell model, state vector, transition matrix, gas supply reverse

E.S. VARLAMOV, S.P. BOBKOV
GAS ENVIRONMENT TEMPERATURE PREDICTION ALGORITHM UNDER FIRE IN BUILDING

An algorithm was proposed for predicting temperatures of fire in buildings and industrial facilities on the basis of information received from the radio channel monitoring system fire parameters.

Key words: gas environment temperature, industrial plants protection, facility state monitoring, fire elimination

E.E. ERGOZHIN, T.K. CHALOV, A.I. NIKITINA, K.Kh. KHAKIMBOLATOVA
STUDY OF SORPTION SELECTIVITY OF HEAVY METAL CATIONS BY NEW MACROPOROUS ANIONITES

The new complexing anionite with network structure on the bases of glycidil benzylamine, allyl glycidyl ether and polyethylenimine was obtained. It has static exchange capacity on 0.1 N solution of HCl of 4.8 mg-eq/g, due to this anionite can be used for sorption of various metals in hydrometallurgy for solving environmental problems. The sorption of divalent ions of copper, nickel and cobalt from model sulfate one-, two- and three-component solutions in static conditions was investigated. The effect of solution concentration on the anionite sorption characteristics was studied.

Key words: anionite, copper, nickel and cobalt ions, sorption isotherms, sorption capacity, selectivity

V.A. KHOLODNOV, M.Yu. LEBEDEVA
MATHEMATIC MODELING WATER-ECOLOGICAL PROCESSES AT CONDITIONS
OF INTERVAL UNCERTAINTY OF INFORMATION BY EXAMPLE OF STUDY OF EFFECT
OF WASTEWATER EMISSION OF INDUSTRIAL ENTERPRISE TO RIVER

In given article the effect of wastewater emission of industrial enterprise on pollution degree in City River was studied at conditions of interval uncertainty of initial information. On the basis of mathematic model of process under study the stationary non-conservative transfer of pollutants is considered. Also, changes in concentrations of dissolved oxygen, biochemical oxygen demand and nitrates along the river length are estimated at different disturbances in parameters of wastewater emission with industrial enterprises.

Key words: wastewater, interval uncertainty, dissolved oxygen concentration, oxygen deficit, biochemical oxygen demand, nitrates concentration, Mathcad

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, 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 несущественных 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>).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы.

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.
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. 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.** Рентгено-графия 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 Начн. 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**.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**