ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 57 (1)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

УДК 547.22:66.094.17

А.А. Меркин, А.А. Комаров, О.В. Лефедова

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НИТРО- И НИТРОЗОГРУПП ЗАМЕЩЕН-НЫХ БЕНЗОЛОВ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В ВОДНЫХ И ВОДНО-СПИРТОВЫХ СРЕДАХ^{*}

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Жидкофазная каталитическая гидрогенизация замещенных нитробензолов и промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы является эффективным методом получения различных соединений, необходимых в синтезе красителей, стабилизаторов, фармацевтических субстанций и пр.

В статье рассмотрена кинетика и стадийность превращений некоторых замещенных нитро- и нитрозобензолов в водно-органических средах на скелетном никелевом катализаторе. Обсуждены различия и сходства в поведении и стадийности превращений нитро- и нитрозогрупп, а также причины возможных побочных процессов, сопровождающих изучаемые реакции гидрогенизации.



Меркин Александр Александрович -

к.т.н., докторант кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ, зам. генерального директора по развитию и инвестициям ФКП "Завод им. Я.М. Свердлова", г. Дзержинск Нижегородской обл.

Область научных интересов: органический синтез, получение соединений широкого спектра действия, гетерогенные и гетерогенно-каталитические процессы e-mail: merkin@sverdlova.ru



Комаров Александр Алексеевич -

к.т.н., докторант кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ, главный технолог по химическим производствам ФКП "Завод им. Я.М. Свердлова", г. Дзержинск Нижегородской обл. Область научных интересов: технологии тонкого органического синтеза, органический катализ, получение соединений широкого спектра действия e-mail: kaa@sverdlova.ru



Лефедова Ольга Валентиновна -

д.х.н., проф. кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ. Область научных интересов: органический синтез, процессы жидкофазной каталитической гидрогенизации e-mail: physchem@isuct.ru

Ключевые слова: жидкофазная гидрогенизация, алифатические спирты, скелетный никель, дегидрирование, окисление, замещенные нитро- и нитрозобензолы, адсорбция, скорость, константа скорости, макрокинетическая область, диффузионное торможение

Объем производства ароматических аминов в мире неуклонно растет. Так, ежегодный выпуск только анилина составляет 3÷4 млн. тонн, причем около 45 % приходится на долю Восточной Европы, а остальное – на страны Азии и США [1-3]. Увеличение объемов производств и удешевление продукции, снижение расходных норм по сырью и сокращение количества отходов при использовании существующих технологических схем и оборудования, в частности, невозможно без детального изучения химизма процесса, определения кинетических параметров, математического описания и моделирования изучаемых реакций. По указанным причинам проблему совершен-

^{*} Обзорная статья

ствования технологий получения аминов можно считать актуальной и практически значимой.

Действительно, в настоящее время отмечается повышенный интерес к изучению кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов и продуктов неполного восстановления нитрогруппы, а результаты исследований активно обсуждаются в отечественной [1-6] и зарубежной литературе [7-17]. В первую очередь, это связано с тем, что многие особенности изучаемых процессов остаются невыясненными, несмотря на то, что кинетика и стадийность превращений замещенных нитробензолов в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации на переходных металлах-катализаторах была изучена и в более ранних работах [18-29]. Анализ результатов исследований различных авторов свидетельствует о том, что в большинстве случаев объективное сравнение кинетических параметров не представляется возможным из-за различных условий проведения реакций или отсутствия такой информации, авторами не учитывается влияние макрокинетических факторов, снижение активности катализатора, дегидрирование растворителя и т.п. В то же время создание активных и селективных каталитических систем с использованием доступных растворителей и катализаторов для получения аминов или промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы: нитрозо-, азо-, азокси- и гидразобензолов есть и остается важной и актуальной задачей [7, 8, 29-31].

При обсуждении последовательности химических превращений нитросоединений достаточно часто приводится схема Габера-Лукашевича [7, 9], получившая экспериментальное подтверждение в работах В.П. Шмониной для превращений нитрогруппы в замещенных бензолах в условиях жидкофазной гидрогенизации на переходных металлах-катализаторах [18-20]. Схемы, обсуждаемые в работах [7, 9, 20], отражают последовательное восстановление нитрогруппы с образованием анилина через нитрозобензол и фенилгидроксиламин, а также включают стадии гомогенных взаимодействий промежуточных продуктов в объеме раствора с образованием азоксибензола, который далее через азо- и гидразобензол также восстанавливается до анилина. В схеме В.П. Шмониной, приведенной на рис.1, направление, включающее каталитические взаимодействия нитробензола с водородом - 1÷5, условно называется "гидрогенизационным", а направление, обусловленное гомогенными взаимодействиями – 2, 4, 6 и 1, 4, 6 – "конденсационным" [18-20, 22]. Таким образом, схема превращений нитробензола и его замещенных может быть отнесена к многостадийным реакциям последовательно-параллельного типа.



Рис. 1. Стадии реакции жидкофазной гидрогенизации нитробензола на переходных металлах-катализаторах: 1-нитробензол; 2нитрозобензол; 3-фенилгидроксиламин; 4-анилин; 5-циклогексиламин; 6-азоксибензол; 7-азобензол; 8-гидразобензол; 9-4аминофенол; 10-4-гидроксиазобензол; 11-бензидин

Fig. 1. Reaction steps of the nitrobenzene liquid phase hydrogenation on transient metal catalysts: 1–nitrobenzene, 2–nitrosobenzene, 3–phenylhydroxylamine, 4–aniline, 5–cyclohexylamine, 6–azoxybenzene, 7–azobenzene, 8–hydrazobenzene, 9–4-aminophenol, 10–4 - hydroxyazobenzene, 11–benzidine

В последнее время в литературе предлагается несколько иная схема каталитических превращений нитрогруппы – рис. 2, в отдельных элементах совпадающая с приведенной на рис.1. Гэлдер Е. с сотрудниками предполагает, что восстановление нитробензола включает два параллельных направления: одно непосредственно связано с превращениями нитрогруппы и сопровождается образованием фенилгидроксиламина, а второе – с нитрозобензолом, приводящее к образованию азоксисоединения. В отличие от схемы 1, авторы работ [7, 11, 12] не постулируют образование нитрозобензола как устойчивого промежуточного соединения.



Рис.2. Схема Е. Гэлдера, описывающая каталитические превращения нитрогруппы Fig. 2. E. Gelder's scheme describing catalytic transformations of

nitrogroup

Согласно схеме Е. Гэлдера, все превращения нитро- и нитрозогрупп, а также промежуточных продуктов при каталитических взаимодействиях с водородом осуществляются исключительно через образование полугидрированных форм. Весьма вероятно, что при высокой концентрации водорода, связанного активными центрами поверхности катализатора, превращение нитрозосоединения может происходить в адсорбционном слое без вытеснения его в объем раствора.

Образование азоксибензола за счет взаимодействия двух полугидрированных форм, представленных в схеме рис.2 в виде частиц -RN(OH), весьма вероятно. Согласно [32, 33], частицы подобного типа характеризуются высокой реакционной способностью, и их взаимодействие протекает интенсивно в нейтральных средах и особенно в области pH > 9. Авторы работ придерживаются мнения, что взаимодействие частиц протекает по радикальному типу [32] или по ион-радикальному механизму [33].

Основанием для положительной оценки схемы Е. Гэлдера служит и ряд других фактов. По данным [18-21], скорость восстановления нитробензола выше, чем для нитрозосоединения, тогда по законам формальной кинетики нитрозобензол должен накапливаться в ходе реакции и достаточно устойчиво фиксироваться аналитически, в противном случае, процесс должен протекать через другие промежуточные структуры. Однако имеется лишь несколько работ, в которых отмечается образование нитрозобензола и приводятся значения его реальных концентраций в ходе реакций гидрогенизации нитросоединений [14, 26, 34]. В большинстве работ [2, 3, 8, 25, 31, 35, 36] нитрозобензол, как промежуточное соединение, в схему превращений нитросоединений вводится "apriori" без достаточных на то оснований. Это позволяет предполагать, что альтернативный путь образования промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы не исключен и с этой точки зрения схема Е. Гэлдера также представляется весьма логичной. Таким образом, схема, предлагаемая и обсуждаемая в работах [7, 11, 12], не противоречит наблюдаемым кинетическим закономерностям реакций гидрогенизации нитробензолов на переходных металлах-катализаторах, которые обсуждаются в литературе.

Следует отметить, что при обсуждении кинетических кривых реакции гидрогенизации нитробензола в метаноле и 2-пропаноле в [7, 11, 12] основное внимание уделено нанесенным палладиевым катализаторам и, в неоправданно малой степени, скелетному никелю. Авторами данных работ отмечается интересный факт, что направление, связанное с образованием анилина через нитрозо- и азоксибензолы, более характерно для скелетного никеля, а для нанесенного на уголь палладиевого катализатора процесс идет более "гладко" - анилин образуется непосредственно из нитробензола. Напротив, авторы работы [28], изучая процесс гидрогенизации нитробензола на платине, отмечают, что исходное соединение легко превращается в фенилгидроксиламин, без накопления нитрозосоединения в объеме фазы. По данным [7, 11, 12] скорость образования анилина из нитро- и нитрозобензола различна и составляет, соответственно, 15.8 и 0.5 ммоль/мин. Показано, что при гидрогенизации эквимолекулярных количеств нитро- и нитрозобензола на скелетном никеле в 2пропаноле нитрозосоединение восстанавливается в первую очередь. Снижение концентрации нитробензола наблюдается только после полной конверсии нитрозосоединения и достижения высоких степеней превращения азоксибензола. Таким образом, можно предполагать, что нитрозосоединение обладает большей адсорбционной способностью по сравнению с азокси- и нитробензолом и способно вытеснять их с поверхности катализатора при наличии конкурирующего характера адсорбции органических соединений. Вероятность конкурирующего характера адсорбции исходного

нитросоединения и промежуточных продуктов восстановления нитробензола неоднократно подчеркивалась авторами работ [18-20, 22, 23]. Конкурирующий механизм адсорбции нитробензола и продукта реакции – анилина, доказан экспериментально [29]. К сожалению, подробного изучения кинетики реакций гидрогенизации каждого из промежуточных продуктов восстановления нитробензола авторами работ [7, 11, 12] не проводилось.

В работах [12, 24, 27, 29] указано, что не исключены побочные процессы, сопровождающие реакции гидрогенизации нитробензола и его замещенных, например, такие как участие адсорбированного водорода и растворителя в восстановительных стадиях превращений, снижение активности катализатора, влияние катионов и анионов на заряд поверхности, увеличение степени окисления катализатора в присутствии гидроксида натрия. Однако эти факты только отмечаются, и то далеко не всегда, не говоря уже о каких-либо количественных параметрах возможных побочных процессов.

Экспериментальные результаты изучения реакций гидрогенизации замещенных нитробензола, обсуждаемые в [8, 18, 19, 23, 25], свидетельствуют о том, что, в зависимости от условий проведения процесса, спектр образующихся промежуточных продуктов, качественно и количественно фиксируемых физико-химическими методами анализа, может быть различным.

В табл.1 приведены средние значения параметров, иллюстрирующих влияние природы катализатора и состава растворителя на наблюдаемую скорость – r^{0}_{H2} , выход и состав образующихся промежуточных продуктов (ПП) в реакции гидрогенизации нитробензола, по данным работ [18, 19, 22, 23].

Анализ результатов, приведенных в табл.1, свидетельствует о том, что для скелетного никеля, по сравнению с нанесенными на уголь платиновыми и палладиевыми катализаторами, характерны более высокие скорости гидрогенизации и резкое изменение селективности реакции по отношению к промежуточным продуктам при введении в состав растворителя добавок, в частности, гидроксида натрия. В связи с этим, никелевые катализаторы могут быть весьма перспективными при создании оптимальных каталитических систем для проведения процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов с целью получения различных промежуточных продуктов.

Можно констатировать, что различная селективность реакций гидрогенизации нитробензола связана как с многостадийностью превращений нитрогруппы, так и с изменением соотношения скоростей отдельных стадий под влиянием внешних условий. Несомненно, реакционная и адсорбционная способность нитро- и нитрозобензолов или их полугидрированных форм, причины и условия их образования и дальнейших превращений, будут являться определяющими в получении того или иного промежуточного продукта.

Таблица 1

Скорости реакции гидрогенизации НБ, выход и состав образующихся ПП

Table 1. The reaction rate of nitrobenzene hydrogena	tion,
vield and composition of intermediate products for	ned

Катали-	Раство-	r_{H2}^0	Суммарный	Перечень обра-
затор	ритель*	см ³ /мин	выход ПП, %	зующихся ПП**
Pt / C	Этанол	2.0	6	АБ, ГАБ
Pd / C	_	3.9	53	НЗ, ФГА, ГАБ
Ni _{скел}	вода	8.6	6	НЗ, ГАБ
Pt / C	D	3.7	9.3	НЗ, АБ, ГАБ
Pd / C	Эганол –	4.0	нет	данных
NI;	вода – NaOH	6.0	94	НЗ, ФГА, АБ,
плекел	Naon			ГАБ
Pt / C	Этанол –	1.8	нет	данных
Pd / C	вода –	3.4	нет	данных
	HC1			

Примечание: * растворители: этанол-вода:- 50 : 50 об. %, количество добавки 0.1 М;

** промежуточные продукты: AБ – азобензол, ГАБ – гидразобензол, НЗ – нитрозобензол, ΦГА – фенилгидроксиламин

Note: * Solvents: ethanol-water ratio: - 50 : 50 vol. %, The amount of addition is 0.1 M;

** Intermediate products: AB – azobenzene, HAB – hydroazobenzene, NSB – nitrosobenzene, PHA – phenylhydroxylamine

Имеются лишь единичные работы, которые содержат информацию о кинетике реакций гидрогенизации нитрозосоединений [12, 18, 36], поэтому вопрос, касающийся роли нитрозобензола в селективности реакций гидрогенизации нитробензолов по отношению к промежуточным продуктам, остается открытым и требующим дальнейшего изучения и обсуждения.

Задача настоящего исследования состояла в изучении кинетики и стадийности превращений нитро- и нитрозобензолов на скелетном никеле в водных растворах алифатических спиртов и в водных растворах гидроксида натрия, а также смешанных растворителях, в выяснении причин сходства и различий в поведении нитро- и нитрозогрупп, в обосновании выбора оптимальных условий проведения реакций гидрогенизации с их участием.

На рис. 3 и 4 приведены примеры кинетических кривых, иллюстрирующих изменения наблюдаемой скорости поглощения водорода, а также количеств исходных соединений и конечного продукта от времени в реакциях гидрогенизации нитро- и нитрозобензолов на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава.



Рис. 3. Зависимости изменения количеств нитробензола (1), водорода (2), анилина (3), фенилгидроксиламина (4) и наблюдаемой скорости реакции гидрогенизации (5) в водном растворе 2-пропанола. Условия опыта: T=303 K, g_{кат}=0.5 г, R_{кат}=4.5 мкм, g⁰_{RNO2}=1.6 ммоль, x₂ = 0.68

Fig. 3. Dependence of the change in amounts of nitrobenzene (1) and hydrogen (2), aniline (3), phenyl-hydroxylamine (4), and the observed rate of the hydrogenation reaction (5) in an aqueous solution of 2-propanol. Experimental conditions: T = 303 K,

 $g_{kat} = 0.5 \text{ g}; R_{kat} = 4.5 \text{ m}, g_{RNO2}^0 = 1.6 \text{ mmol}, x_2 = 0.68$



Рис. 4. Зависимости изменения количеств нитрозобензола (1), водорода (2), анилина (3), азоксибензола (4) и наблюдаемой скорости реакции гидрогенизации (5) в водном растворе 2пропанола. Условия опыта: T=303 K, $g_{\text{кат}}$ =0.5 г, $R_{\text{кат}}$ =4.5 мкм, g_{RNO2}^0 =0.85 ммоль, x_2 = 0.68

Fig. 4. Dependence of the change in amounts of nitrosobenzene (1), hydrogen (2), aniline (3), azoxybenzene (4) and the observed rate of the hydrogenation reaction (5) in an aqueous solution of 2-propanol. Experimental conditions: T=303 K, $g_{kat} = 0.5$ g; R_{kat} =4.5 m, g_{RNO2}^0 =0.85 mmol, x_2 =0.68

В заданных условиях проведения реакций гидрогенизации наблюдается полная конверсия нитро- и нитрозобензола при сохранении стехиометрии, отвечающей превращению в анилин. Однако количество образующего анилина, особенно в начале реакции, превышает количество поглощенного водорода. Это свидетельствует о том, что в реакции участвует водород, связанный активными центрами поверхности катализатора. Интенсивное "снятие" водорода наблюдается для каждого из гидрируемых соединений, несмотря даже на то, что начальное количество нитрозобензола было почти в 2 раза меньше, чем нитробензола. Образование ацетона при гидрогенизации нитрозобензола, согласно [37], также свидетельствует об активном участии адсорбированного водорода в реакции гидрогенизации. Экспериментально установлено, что в большинстве случаев концентрация образующегося ацетона тем выше, чем больше наблюдаемая скорость реакции и количество адсорбированного водорода, принимающего участие в процессе гидрогенизации замещенных нитробензолов. Зависимости, приведенные на рис. 5, иллюстрируют данное положение для реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов. В табл. 2 приведены средние значения стационарных концентраций ацетона и констант скоростей реакций гидрогенизации нитробензола, 2нитроанизола и 4-нитроанилина в 2-пропаноле и его водном растворе с мольной долей спирта, равной 1 и 0.19.

Таблица 2

Значения стационарных концентраций ацетона и констант скоростей реакций гидрогенизации нитросоединений в 2-пропаноле и его водном растворе *Table 2*. The values of steady-state concentrations of acetone, and the reaction rate constants of hydrogenation of nitro compounds in 2-propanol and its water solution

Гидрируемое соединение	x ₂	С _{ац} , ммоль	k ⁰ _H , c ⁻¹	k_{s}^{0}, c^{-1}
Нитробензол	1.0	32.5	14	14
	0.19	40.0	159	215
2-Нитроанизол	1.0	-	14	14
	0.19	29.2	45	159
4-Нитроанилин	1.0	2.6	100	102
	0.19	7.2	195	210

Увеличение стационарных концентраций ацетона от количества "*снятого*" водорода (рис.5, кр.1) может служить косвенным подтверждением конкурирующего характера адсорбции водорода и растворителя за активные центры поверхности катализатора. Для реакций гидрогенизации большинства нитробензолов с ростом величины адсорбции гидрируемого соединения наблюдается и увеличение стационарных концентраций ацетона в объеме жидкой фазы. Расчет величин адсорбции нитробензола и нитрозобензола при равных начальных концентрациях в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава показал, что это величины одного порядка и отвечают значениям



Рис. 5. Зависимости наблюдаемых скоростей (1) реакций гидрогенизации нитробензола и его замещенных и стационарных концентраций ацетона (2) от степени заполнения поверхности катализатора адсорбированным водородом – аH₂. Условия опыта: T=303 K, растворитель 2-пропанол-вода, x₂=0.19, НБ-нитробензол, 2НАН–2-нитроанизол, 3НА–3нитроанилин, 4НА–4-нитроанилин

Fig. 5. Dependence of observed rates of reactions (1) and the steady-state concentrations of acetone (2) on the amount of adsorbed hydrogen. Experimental conditions: T=303 K, g_{kat} = 0.625 g; solvent: 2-propanol-water, x_2 = 0.19, HB—nitrobenzene, 2HAH–2-nitroanizole, 3HA–3-nitroaniline, 4HA–4-nitroaniline

0.34 и 0.35 моль/кгкат, соответственно, что хорошо согласуется с данными, полученными в [10]. В заданных условиях образование ацетона зафиксировано при гидрогенизации нитрозобензола и его отсутствие – при гидрогенизации нитробензола. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в присутствии гетерогенного катализатора спирты могут выступать в качестве источника водорода. Данное положение хорошо согласуется с результатами работ [2, 13, 14, 28, 38, 39]. Схема, иллюстрирующая механизм взаимодействия нитрогруппы с поверхностью гетерогенного катализатора в присутствии адсорбированных молекул спирта, выступающих в качестве донора протонов и выполняющих роль восстановителя, приведена на рис.6 [13]. Приведенная схема отражает возможность образования полугидрированных форм нитрогруппы не только с адсорбированным водородом, но и с водородом, образующимся в результате дегидрирования растворителя. В качестве промежуточного соединения при данных типах взаимодействий постулируется образование нитрозосоединения. Согласно [39], при недостатке протонов реакцию гидрогенизации нитробензола может лимитировать стадия образования фенилгидроксиламина, что согласуется с мнением авторов работ [11, 12, 18, 20].

На рис.6 и 7 приведены примеры кинетических кривых для реакций гидрогенизации замещенных нитро- и нитрозобензолов в водно-щелочных средах. Как следует из приведенных кривых, форма последних, в значительной степени, зависит как от среды, так и количества исходного соединения (рис.7, кр.1). Так, в реакциях гидрогенизации 4-нитро- и 4-нитрозофенолята натрия в 0.01 М водном растворе гидроксида натрия кинетические кривые имеют однотипный вид и отвечают уравнению реакции нулевого порядка. Однако это справедливо только при условии, что количество исходного нитрозосоединения в 1.5÷2 раза меньше, чем соответствующего нитробензола. Для 4-нитрофенолята натрия И 4нитрозофенолята натрия на кинетических кривых наблюдаются минимумы и максимумы по скорости поглощения водорода как при увеличении концентрации гидроксида натрия, так и начальной концентрации гидрируемого соединения – рис. 7 и 8.



Рис. 6. Алифатический спирт как восстановитель нитрогруппы в присутствии гетерогенного катализатора [13] Fig. 6. Aliphatic alcohol as reducing the nitro group in the pres-

ence of heterogeneous catalyst [13]





Рис. 7. Влияние концентрации гидроксида натрия на скорость реакции гидрогенизации 4-нитрофенолята натрия. Условия опыта: T = 303 K, $g_{kar} = 0.625$ г, $R_{kar} = 11$ мкм, $g_R = 0.16$ г, концентрация раствора гидроксида: I - 0.01 M; 2 - 2 M; 3 - 3 M Fig. 7. Effect of sodium hydroxide concentration on the reaction rate of hydrogenation of 4-nitrofenolyata of sodium. Experimental conditions: T=303 K, g_{kat} =0.625 g, R_{kat} =11 µm, g_R =0.16 g, the concentration of sodium hydroxide: I - 0.01 M; 2-2 M, 3-3 M

Как следует из приведенных кривых, форма последних, в значительной степени, зависит как от среды, так и количества исходного соединения. При гидрогенизации нитро- и нитрозобензолов в 0.01 М водном растворе гидроксида натрия при средних начальных концентрациях гидрируемых соединений на кинетических кривых могут реализоваться участки, характеризующиеся постоянными значениями наблюдаемых скоростей, и описываться кинетическими уравнениями нулевого порядка по исходному соединению (рис. 7, кр.1, рис. 8, кр.2). Уменьшение начальной концентрации гидрируемого соединения обеспечивает переход реакции в область первого порядка по реагенту и нулевого – по водороду (рис. 8, кр.1) [40, 41]. При увеличении начальной концентрации нитро- и, особенно, нитрозобензола на кинетической кривой формируются области с минимальным и максимальным значениями наблюдаемых скоростей реакций. В этом случае, кинетическое описание, если и возможно, то только с использованием кинетических уравнений переменного порядка. Изменение вида кинетической кривой может быть связано с многостадийностью процесса, изменением соотношения скоростей отдельных стадий процесса и сменой лимитирующей стадии реакции.



Рис. 8. Влияние количества 4-нитрозофенолята натрия на скорость реакции гидрогенизации в 0.01 М водном растворе гидроксида натрия. Условия опыта: T = 303 K, $g_{kar} = 0.625$ г, $R_{kar} = 10$ мкм, $g_R: 1 - 0.02$ г; 2 - 0.08 г; 3 - 0.12 г

Fig. 8. The influence of sodium 4-nitrosofenolyata hydrogenation amount on reaction rate in 0.01 M aqueous solution of sodium hydroxide. Experimental conditions: T=303 K, $g_{kat} = 0.625$ g, R_{kat}

=10 μm, g_R: 1–0.02 g, 2–0.08 g, 3–0.12 g

Анализ кинетических кривых, приведенных на рис. 3, 4 и 7, 8, свидетельствует о том, что при прочих равных условиях, нитрозобензолы обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с нитробензолами.

Действительно, результаты эксперимен-

тальных исследований, проведенных в разные годы [37, 40, 42-47], свидетельствуют о том, что, независимо от природы реагирующих веществ, можно выделить несколько характерных зависимостей скоростей поглощения водорода от времени и концентрации. Акад. Д.В. Сокольским предложено классифицировать все соединения по виду таких зависимостей [18, 20, 48-50]. Основные типы кинетических кривых приведены на рис. 8, а количественные характеристики свойств основных классов гидрируемых соединений – в табл. 3.

Согласно представлениям Д.В. Сокольского, если гидрируемое соединение обладает низкой адсорбционной способностью, то реакция гидрогенизации с его участием протекает без удаления адсорбированного водорода с поверхности катализатора. Зависимость наблюдаемой скорости от концентрации отвечает зависимости (рис.9, кр.1) и описывается уравнением реакции первого порядка по реагирующему веществу и нулевого - по водороду. Превращения происходят по так называемому "гидрогенизационному" механизму путем последовательного присоединения молекул водорода к реакционноспособной группе без накопления промежуточных продуктов как на поверхности катализатора, так и в объеме раствора [49, 50]. По аналогичным закономерностям протекают реакции гидрогенизации при низких начальных концентрациях гидрируемых соединений.

Гидрогенизация реагирующих веществ со средней адсорбционной способностью протекает при высоких степенях заполнения поверхности катализатора водородом. Кинетические кривые отвечают зависимости (рис. 9, кр.2) и в области высоких концентраций гидрируемого соединения описываются уравнением нулевого порядка по веществу и первого по водороду, режим протекания реакции в этом случае также будет относиться к "гидрогенизационному".

При высокой адсорбционной способности гидрируемого соединения стационарные степени заполнения поверхности катализатора водородом будут существенно отличаться от равновесных значений, при этом на кинетических кривых (рис. 9, кр.3) в области высоких концентраций реагирующих веществ возникают максимумы и минимумы, а зависимости наблюдаемых скоростей реакции от концентрации описываются уравнениями с переменным дробным порядком. Для таких соединений характерно образование значительных количеств промежуточных продуктов и отмечается их накопление как на поверхности катализатора, так и в реакционной среде, а режим протекания реакции следует относить к "конденсационному" [48].

Таблица З

Параметры реакций жидкофазной гидрогенизации разли	ичных классов органических соединений [48]
Table 3. Parameters of liquid phase hydrogenation reaction	ns of various classes of organic compounds [48]

								6	
		Особенности кинетики реакции							
№ п/п	№	Тип	ние по-	Величины стацио- нарных степеней	Пор pear	Порядки реакции		Тип кинети-	Влияние
	ния к	тенциала катализа- тора, MB	заполнения поверх- ности водородом	товерх- по исход- по ному сое- ом линению водороду активации	активации, кДж/моль	вой по клас- сификации	рН раствора		
	1	Низкая адсорбци- онная спо- собность	20÷100	Близки к равновесным	первый	нулевой или дробный	15÷35	1	Наблюдаемые скорости реакции чаще всего снижаются с ростом pH
	2	Средняя адсорбци- онная спо- собность	80÷200	Ниже равновесных	нулевой	первый	40÷50	2	Наблюдаемые скорости реакции чаще всего возрастают с ростом рН
	3	Высокая адсорбци- онная спо- собность	180÷300	Определяются при- родой реагирующего вещества	перемен- ный	перемен- ный	35÷50	чаще 3, реже 4,5	Наблюдаемые скорости реакции чаще всего экстремально зависят от рН
	4	Прочно- адсорби- рующиеся	>.350	Близки к нулю, со- провождаются окис- лением активных центров	нулевой (частично)	первый (частично)	50÷60	чаще 3,5, реже 4	Наблюдаемые скорости реакции мало зависят от pH



Рис. 9. Характерные типы зависимостей наблюдаемых скоростей поглощения водорода r_{H2} от количеств прореагировавших веществ ΣV_{H2/2} для реакций жидкофазной гидрогенизации [48]

Fig. 9. Characteristic types of relationships of observed rates of hydrogen absorption on the amounts of reacting substances for liquid phase hydrogenation reactions [48]

Для гидрируемых соединений, обладающих не только высокой адсорбционной способностью, но и сильными окислительными свойствами, реакция будет протекать при практически полном удалении адсорбированного водорода с поверхности катализатора, что может сопровождаться окислением каталитически активных центров [48-51], зависимости скорости реакции от концентрации описываются кинетическими уравнениями с переменным порядком и отвечают кр. 4 и кр. 6, рис. 9.

По классификации Д.В. Сокольского нитробензол и его производные следует относить ко второму, а при наличии электроноакцепторных заместителей в молекуле – к третьему классу гидрируемых соединений.

В табл. 4 и 5 приведены средние значения наблюдаемых скоростей и констант, а также констант скоростей реакций гидрогенизации на поверхности катализатора и степеней его использования для реакций гидрогенизации 4-нитрофенолята и 4-нитрозофенолята натрия на скелетном никеле в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации. Приведены средние значения кинетических параметров, отвечающих кинетическим уравнениям реакций первого порядка по гидрируемому соединению и рассчитанные по методике, изложенной в работах [40, 41, 52].

Таблица 4

Кинетические параметры реакций гидрогенизации 4-нитро- и 4-нитрозофенолята натрия в водных pacтворах гидроксида натрия *Table 4.* Kinetic parameters of the hydrogenation of 4-nitro-and 4-nitrosophenolate of sodium in aqueous solutions of sodium hydroxide

C _{NaOH} , M	0.01	0.1	1.0	2.0	3.0	5.0		
	4-нитрофенолят натрия							
r, см ³ /с∙г	0.8	0.7	0.76	0.6	_	0.3		
k_{H}^{1}, c^{-1}	328	310	430	500	—	540		
k_{s}^{1}, c^{-1}	420	400	600	730	—	810		
f	0.78	0.77	0.72	0.69	_	0.67		
	4-нит	розофен	юлят н	атрия				
r, см ³ /с∙г	2.7	1.7	1.3	_	0.83	_		
k_{H}^{1}, c^{-1}	800	765	612	_	375	_		
k_{s}^{1}, c^{-1}	1176	1142	987	—	694	_		
f	0.68	0.67	0.62	_	0.54	_		

Как следует из результатов, приведенных в табл.4, для нитрозосоединения характерны более высокие скорости и константы скоростей для 0.01 ÷ 2.0 М водных растворов гидроксида натрия. Однако, значения кинетических параметров для 4-нитрозофенолята, в отличие от 4-нитрофенолята натрия, уменьшаются при увеличении концентрации гидроксида натрия, также заметно ниже степени использования поверхности скелетного никеля. Подобное изменение может быть следствием более высокой адсорбционной способности 4-нитрозофенолята, сопровождающейся окислением активных центров поверхности катализатора. Изменение величины металлической поверхности катализатора в ходе реакций гидрогенизации 4-нитрозофенолята натрия (4НЗФ) и 4-динитробензолсульфокислоты (4ДНБК) иллюстрируют данные, приведенные в табл.5. Величины поверхности катализатора определяли по хемосорбции кислорода с использованием газохроматографического метода анализа в соответствии с классической методикой, изложенной в [53].

Таблица 5

Изменение скоростей и металлической поверхности скелетного никеля в реакциях гидрогенизации замещенных нитрозо- и нитробензолов в 0.01 М водном растворе гидроксида натрия, T = 303 K,

$$g_{Kat} = 0.25 r, g_R = 0.15 \div 0.20 r$$

Table 5. Changes in rates and metal surface of skeletal nickel in hydrogenation reactions of substituted nitrosoand nitrobenzene in 0.01 M aqueous sodium hydroxide solution, T = 303 K, $g_{test} = 0.25$ g, $g_p = 0.15 \div 0.20$ g

solution, $1 = 303$ K, $g_{kat} = 0.23$ g, $g_R = 0.13 \pm 0.20$ g							
Соединение	$r^0/$	r ⁰ /	S ⁰ _{Ni} /	${\rm S}^{0}_{\rm Ni}$ /	S_{Ni}^0 /		
Сосдинение	r _{min}	r _{max}	S ^{min} _{Ni}	S ^{max} _{Ni}	S ^{ind} _{Ni}		
4-нитрозофенолят натрия	2.1	1.1	5	1.3	1.4		
4-динитробен- зойная кислота	2.0	1.0	3.5	1.3	1.2		

Как следует из данных, приведенных в табл. 5, величина активной поверхности катализатора при гидрогенизации 4-нитрозофенолята натрия, отвечающая минимуму на кинетической кривой ($S^{min}_{Ni} / S^0 Ni$), уменьшается в 5 раз, а по завершении реакции (S^{ind}_{Ni} / S⁰_{Ni}) в 1.4 раза, по сравнению с первоначальной величиной. При использовании динитросоединения аналогичные величины отвечают - 3.5 и 1.2 раза соответственно. Характерно, что в момент времени, отвечающий минимуму на кинетической кривой, наблюдаемые скорости реакции уменьшаются в 2.0÷2.1 раза, а на максимуме - практически достигают первоначальных значений как для 4-нитрозофенолята натрия, так и 4-динитробензойной кислоты. Однако, при гидрогенизации динитросоединения величина активной поверхности металла уменьшается только на 20 %, а не на 40 % как это имеет место в случае замещенного нитрозобензола. Данный факт свидетельствует о более высокой окисляющей способности нитрозогруппы, по сравнению с нитрогруппой. Это положение подтверждается и существенным снижением удельных скоростей реакций гидрогенизации нитро- и нитрозобензолов. Для нитрозосоединений в присутствии малых количеств катализатора поглощение водорода из газовой фазы может полностью прекращаться, что иллюстрируют зависимости, приведенные на рис. 10.

В табл. 6 приведены результаты проведенных кинетических исследований: величины избыточных адсорбций – Γ_R гидрируемых соединений, количество адсорбированного водорода, принимающего участие в реакциях гидрогенизации – q_{H2} для водно-щелочных и водно-спиртовых сред и значения наблюдаемых констант скоростей реакций – $k_{\rm H}$. Результаты анализа приведенных данных не противоречат представлениям о том, что нитро- и нитрозосоединения характеризуются высокой реакционной и адсорбционной способностью. $r_{H_2}^0$, см³H₂/мин



Рис. 10. Зависимость скорости восстановления нитробензола (1), 4-нитродифениламина (2) и 4-нитрозодифениламина (3) в водном растворе 2-пропанола (x2 = 0.68 м.д.) от количества катализатора. Условия опыта: T = 333 K, R_{кат} = 4.5 мкм, g_R = 1 г Fig. 10. Rate dependence of nitrobenzene (1), 4-nitrodiphenylamine (2) and 4-nitrosodiphenylamine (3) reduction in an aqueous solution of 2-propanol (x2=0.68) on the amount of catalyst. Experimental conditions: T=333 K, R_{kat}=4.5 μ m, g_R=1 g

Таблица б

Реакционная способность и величины адсорбции некоторых нитро- и нитрозосоединений *Table 6.* Reactivity and adsorption values of some nitroand nitrosocompounds

Гидрируемое	Растворитель	k _н ,	$q_{\rm H2agc}$,	$\Gamma_{\rm R}$,		
соединение	1 werbopiit wib	c ⁻¹	ммоль	моль/кг		
Нитробензол	вода —	110	0.21	0.35		
Нитрозобензол	2-пропанол	48	0.24	0.32		
4-нитродифениламин	вода —	75	—	0.3		
4-нитрозодифениламин	2-пропанол	55	_	0.4		
4-нитрофенолят натрия	0.01 М волиций	328	_	0.4		
4-нитрозофенолят натрия	раствор NaOH	800	-	0.9		
Нитробензол	вода – 2-пропанол 0.01 M NaOH	57	0.20	0.18		
Нитрозобензол	вода – 2-пропанол 0.01 M NaOH	44	0.24	1.30		
Нитробензол	вода – 2-про- панол 0.01 М CH ₃ COOH	20	0.12	0.06		
Нитрозобензол	вода–2-про- панол 0.01 М СН ₃ СООН	58	0.23	0.13		

На наш взгляд, вследствие более высокой окисляющей способности, нитрозобензолы следует относить к четвертой группе органических соединений по классификации, предложенной акад. Д.В. Сокольским, даже при наличии в молекулах электронодонорных заместителей, таких как гидрокси- или аминогруппа, которые способствуют уменьшению величин адсорбции и снижению окисляющей способности замещенного нитробензола [22].

Очевидно, что адсорбционные свойства и, в значительной степени, реакционная способность гидрируемых соединений, будут определяться структурой и физико-химическими свойствами как катализатора, так и строением соответствующих нитро- и нитрозогрупп.

Орбитали атомов никеля как в кристалле, так и на поверхности катализатора, характеризуются различной заселенностью и ориентацией по отношению к плоскости поверхности. Наиболее заселены $\mathbf{d}_{xz}, \, \mathbf{d}_{yz}$ и \mathbf{b}_{2yz} - орбитали, направленные под углом $\sim 45^\circ$ к границе раздела фаз, а менее заселенные ${a_{1z}}^2$ и ${a_{2z}}^2$ - орбитали ориентируются нормально к поверхности металла. В ходе промежуточных взаимодействий при перекрывании еg и t_{2g} - орбиталей металла с s- и p - орбиталями гидрируемого соединения возникают о- и л - связи. Следует отметить, что при адсорбционных взаимодействиях с нитрогруппой образование о связи протекает с невысоким перекрыванием: расстояние между соседними атомами никеля на поверхности составляет 24.8 нм, а расстояние между атомами кислорода в нитрогруппе – 21.3 нм. В то же время о - взаимодействия наиболее вероятны для грани Ni(100), для которой сохраняются межатомные расстояния, близкие к постоянной решетке никеля, равные 35 нм [54]. Необходимым условием хемосорбционных взаимодействий на твердых поверхностях является сохранение орбитальной симметрии [44, 55]. Симметрия молекулы нитробензола относится к точечной группе C_{2v} с нарушением геометрии молекулы и с деформацией длин связей "углерод-углерод" бензольного кольца в направлении оси C_R [54] и поэтому более вероятно, что нитрогруппа на поверхности катализатора будет располагаться в одной плоскости с бензольным кольцом [56, 57]. Вопросы, связанные с различными типами адсорбции соединений, содержащих цепочки сопряженных связей, подробно обсуждались авторами [46]. В работе отмечается, что чем выше сопряжение в молекуле, тем выше вероятность адсорбции по π-типу, переход от π - σ - типа к π -комплексной адсорбции весьма вероятен при переходе из газовой в жидкую фазу. Адсорбция органической молекулы по π-σ - типу приводит к экранированию части активных центров поверхности катализатора, содержащих водород. При данном типе адсорбции в каталитическом процессе возможно участие 2÷3 атомов водорода. Отмечено, что растворитель и водород

могут адсорбироваться по конкурирующему механизму. Нарушение сопряжения в молекуле может привести к адсорбции по σ - типу.

Квантово-химические расчеты, проведенные авторами работ [54, 58], показали, что атом азота нитрогруппы образует три гибридные sp^2 связи, лежащие в одной плоскости. На атомах кислорода одной из гибридных связей в результате поляризации локализуется отрицательный заряд, вследствие чего атом азота однократно ионизируется. Особенности электронного строения нитрогруппы обусловливают высокие значения дипольных моментов замещенных нитробензолов и, как следствие, способность к интенсивным межмолекулярным взаимодействиям в растворах и в поверхностных слоях.

По мнению авторов работ [59-61], наибольший вклад в общую скорость гидрогенизации нитробензолов вносят адсорбированные молекулы, связанные с активными центрами поверхности через атом азота. Такие хемосорбционные состояния способны превращаться в анион-радикалы типа – $C_6H_5NO_2$ [62, 63]. Вследствие перехода неспаренного электрона на молекулярную π орбиталь бензольного кольца анион- радикалы нитробензола имеют высокую спиновую плотность на атоме азота [64, 65] и могут легко присоединять водород или протонироваться водой, а также протонодонорными растворителями [66] в соответствии с приведенными ниже реакциями:

 $\begin{array}{l} C_{6}H_{5}NO_{2a\partial c}^{-}+H_{a\partial c}\rightarrow C_{6}H_{5}NOHO\\ C_{6}H_{5}NO_{2a\partial c}^{-}+H_{2}O\rightarrow C_{6}H_{5}NOHO_{a\partial c}^{-}+OH_{a\partial c}^{-}\\ C_{6}H_{5}NO_{2a\partial c}^{-}+ROH\rightarrow C_{6}H_{5}NOHO_{a\partial c}^{-}+RO_{a\partial c}^{-}\\ C_{6}H_{5}NOHO_{a\partial c}^{-}+H_{a\partial c}^{-}\rightarrow C_{6}H_{5}NO+H_{2}O \end{array}$

По мнению авторов работы [66], при взаимодействии протонированных частиц с водородом, адсорбированным на поверхности катализатора, в качестве промежуточного продукта образуется нитрозобензол.

Информация о закономерностях стадии активации нитрозогруппы крайне ограничена. По данным [13, 14, 51, 54, 67, 68], структуры хемосорбционных состояний нитро- и нитрозогрупп предполагаются однотипными так как свободная орбиталь нитрозобензола имеет π^* -симметрию, сходную с симметрией НСМО нитробензола. Подобие механизмов адсорбции нитро- и нитрозобензолов также отмечено авторами работы [69].

Е. Гэлдер при описании взаимодействий нитробензола с атомарным водородом [12] придерживается несколько иной схемы, считая, что атом азота нитрогруппы активен для атаки водородом только после присоединения двух атомов водорода к атомам кислорода. Такая последовательность присоединения атомов водорода к нитрогруппе при отщеплении молекулы воды от промежуточной дипротонированной структуры обеспечивает получение фенилгидроксиламина как промежуточного продукта в соответствии с ниже приведенными реакциями:

 $\begin{array}{l} C_{6}H_{5}NO_{2a\partial c} + H_{a\partial c} \rightarrow C_{6}H_{5}NOHO_{a\partial c} \\ C_{6}H_{5}NOHO_{a\partial c} + H_{a\partial c} \rightarrow C_{6}H_{5}N(OH)_{2a\partial c} \\ C_{6}H_{5}N(OH)_{2a\partial c} + H_{a\partial c} \rightarrow C_{6}H_{5}NHOH_{a\partial c} + H_{2}O \end{array}$

Таким образом, в условиях реакций гидрогенизации в молекуле нитробензола имеется три атома, по которым может идти атака водородом, адсорбированным на поверхности катализатора.

Для нитрозобензола Е. Гэлдер предлагает несколько иную стадийность превращений с участием полугидрированных форм [11, 12]:

 $C_6H_5NO_{a\partial c} + H \rightarrow C_6H_5NOH_{a\partial c}$

 $C_6H_5NOH_{a\partial c} \rightarrow C_6H_5NOH$

 $2C_6H_5NOH \rightarrow C_6H_5NONC_6H_5 + H_2O$

В соответствии с приведенными реакциями, превращение нитрозобензола приводит к азоксибензолу, минуя стадию образования фенилгидроксиламина.

Из результатов квантово-химических расчетов следует, что промежуточные взаимодействия нитробензола и его производных с поверхностью переходных металлов происходят, преимущественно, за счет σ - и π -взаимодействий. Образующиеся поверхностные адсорбционные комплексы могут иметь различную структуру, симметрию и энергетические характеристики.

Вывод о возможности возникновения ионизированных состояний замещенного нитробензола на поверхности модифицированного палладиевого катализатора сделан авторами работы [70], изменения в молекулах нитросоединений при их адсорбции отражает схема, приведенная на рис. 11.



Рис. 11. Схема активации нитрогруппы *n*-нитрохлорбензола и ее взаимодействия с адсорбированным водородом на поверхности палладиевого катализатора [70] Fig. 11. Scheme of activation of nitrogroup of *p*nitrochlorobenzene and its interaction with the adsorbed hydrogen on the surface of the palladium catalyst [70]

Роль модификатора поверхности состоит в том, что взаимодействие ионов олова с атомами кислорода нитрогруппы повышает поляризацию связи –N–O и вызывает ее дополнительную активацию, вследствие чего возрастают скорости каталитических превращений [70]. Таким образом, результаты исследований различных авторов свидетельствуют о том, что хемосорбция и активация нитрогруппы на поверхности металлов и катализаторов гидрогенизации происходит в результате взаимодействий по связям –N–O и с участием атомов как кислорода, так и азота [62-65, 70].

Роль ионизированных состояний нитрогруппы при каталитических взаимодействиях с водородом также подтверждена результатами квантово-химических расчетов, проведенных авторами работы [71]. В качестве модели поверхности использован 39-атомный двухслойный кластер структуры монокристалла Fe(110). Расчеты показали, что в ходе промежуточных взаимодействий происходит перенос электрона с поверхностных атомов металла на нитрогруппу, который сопровождается увеличением длины связи – N–O, смещением электронной плотности к несвязывающей МО и активацией хемосорбированной частицы. Межъядерное расстояние -N-О хемосорбированной нитрозогруппы существенно превышает тот же параметр нитрогруппы, а энергия активации стадии образования нитрозосоединения имеет более низкие значения, чем энергия активации стадии десорбции нитробензола. Подобное изменение структурных и энергетических характеристик молекул позволило авторам [71] утверждать, что адсорбционная способность нитрозогруппы будет более высокой, чем нитрогруппы, вследствие чего дальнейшее превращение нитрозобензола может протекать непосредственно в поверхностном слое без десорбции его в объемную фазу. Данное положение хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами, часть из которых приведена на рис.3, 4, 6, 7, 10 и табл.1, 4, 5, и не противоречит мнению авторов работ [8, 25, 36]. Вероятно, по этой же причине нитрозосоединение не было обнаружено в реакционных системах авторами работ [2, 3, 31, 35]. Нами показано [72], что нитрозосоединения образуются в достаточно "жестких" условиях проведения реакций гидрогенизации, в частности, при высоких начальных концентрациях гидрируемого соединения и, соответственно, при низких концентрациях водорода в поверхностном слое катализатора, также при проведении реакций гидрогенизации в растворителях с высоким содержанием гидроксидов шелочных металлов или электронодонорных добавок, при высоких температурах и низких давлениях водорода и пр. Восстановление нитрозогруппы с еще большей вероятностью, чем нитрогруппы, может протекать по диссоциативному механизму, основанному на попеременном *"окислении – восстановлении"* активных центров поверхности катализатора [73-75].

Следует подчеркнуть, что информация об адсорбционных состояниях нитросоединений на переходных металлах из растворов, в большинстве случаев, была получена с использованием электрохимических методов. Установлено, что адсорбция нитрогруппы на чернях металлов может происходить как за счет связей "металл-азот", так и "металл-кислород" [50, 73-84], что хорошо согласуется с представлениями авторов работ [7, 11, 12, 70].

Нитросоединения на поверхности переходных металлов также могут существовать в виде прочносвязанных хемосорбционных форм, возникающих в результате деструктивного распада адсорбирующихся молекул с образованием частиц типа RN[•] [56-60, 63, 85]. Каталитически неактивные хемосорбированные молекулы могут образоваться и в результате процесса деоксидирования, что сопровождается окислением поверхности металла. В этом случае, при высоких скоростях воспроизводства водорода на каталитически активных центрах восстановление нитрогруппы будет происходить по механизму попеременного "окисления–восстановления" поверхности металлакатализатора [80-84]. Изменение активности катализатора и вероятность окисления поверхности катализатора при гидрогенизации нитро- и нитрозобензолов подтверждается полученными экспериментальными результатами и согласуется с ранее полученными данными [86-88].

Таблица 7

Характеристики молекул нитробензола и нитрозобензола по данным квантово-химических расчетов [69] *Table 7.* Characteristics of molecules of nitrobenzene and nitrosobenzene according to quantum-chemical calculations [69]

Соединение	Е _{НСМО} , эВ	q_N	qo	qo	$q_{ m o \phi \phi}$		
	газовая фаза						
Нитробензол	- 1.14	0.487	- 0.342	- 0.342	- 0.197		
Нитрозобензол	-0.84	0.147	-0.171		-0.024		
q _{эфф}	в присутс	твии ра	створит	еля			
Соотнистио	числ	ю моле	кул 2-пр	опанол	a		
Соединение	1	2	3	4	5		
Нитробензол	- 0.105	-0.102	- 0.098	- 0.097	- 0.094		
Нитрозобензол	- 0.035	- 0.034	- 0.038	-0.040	- 0.043		

Таким образом, можно ожидать больше различий, чем сходства в поведении нитро- и нитрозобензолов в зависимости от условий проведения реакций гидрогенизации. Действительно, результаты квантово-химических расчетов структур молекул всех промежуточных продуктов восстановления нитробензола в приближении газовой фазы, а также с учетом растворителя, проведенные автором работ [66, 89, 90], свидетельствуют о том, что значения энергий МО, зарядов на атомах кислорода и азота нитро- и нитрозогрупп существенно различаются. Изменение эффективного заряда на реакционном центре с ростом числа молекул растворителя, находящихся в ближнем окружении, для нитрозо- и нитробензола имеет противоположный характер, о чем свидетельствуют данные табл. 7.

Как следует из данных табл. 7, в присутствии 2-пропанола эффективный заряд на нитрозогруппе возрастает, в то время как на нитрогруппе снижается. Используя приведенные результаты, можно провести сравнение рассчитанных параметров для нитро- и нитрозогрупп:

Е_{НСМО}: НЗ>НБ; q₀: НБ>НЗ; q_N: НБ>НЗ; q_{эфф}: НЗ>НБ

Исходя из приведенного выше, можно полагать, что реакция гидрогенизации нитрозо- и нитробензола подчиняется как орбитальному, так и зарядовому контролю [68], а адсорбционная и реакционная способности нитрозогруппы должны быть существенно выше по сравнению с нитрогруппой. Согласно проведенным расчетам [69], действительно, для промежуточных продуктов восстановления нитробензола, имеющих связь –N–O, по энергетическим, структурным и зарядовым характеристикам более близкими представляются молекулы нитро- и азоксибензола, чем нитро- и нитрозобензолы.

Расчет ассоциативных ионизированных комплексов нитро- и нитрозобензолов с водородом показал, что наибольшие изменения происходят на атоме азота реакционной группы [69], так заряд на атоме азота в нитрогруппе положителен, а в нитрозогруппе – отрицателен. Результаты расчетов приведены в табл. 8, а в табл. 9 проведено сравнение реакционной и адсорбционной способности нитро- и нитрозобензолов на основании собственных экспериментальных результатов и данных авторов работ [12, 18-20, 22, 23, 69].

Реакционная способность оценивалась по наблюдаемым скоростям или константам скоростей реакций, а адсорбционная – по опосредованным характеристикам, в частности, по значениям смещений потенциала катализатора – $\Delta \phi$, последовательности восстановления смеси нитро- (НБ) и нитрозосоединения (НЗ), по энергиям молекулярных орбиталей – $E_{\rm HCMO}$, по значению эффективного заряда на реакционной группе – $q_{\rm эф\phi}$.

В соответствии со схемой адсорбции замещенного нитробензола, приведенной на рис. 8, авторы [70] полагают, что наиболее высокой реакционной способностью в реакциях с участием нитро- и нитрозогрупп обладают частично ионизированные атомарные формы адсорбированного водорода, что хорошо согласуется с мнением авторов ряда работ [62-65]. Однако следует констатировать, что вывод о преимущественном участии в реакциях гидрогенизации различных адсорбционных состояний водорода чаще всего делается на основании разнообразных косвенных данных и поэтому его нельзя считать полностью обоснованным.

Таблица 8

Заряд на атоме азота в комплексах молекул нитрои нитрозобензола с водородом по данным квантовохимических расчетов

Table 8. The charge on the nitrogen atom in complexes of the molecules of nitro-and nitrosobenzene with hy-

drogen according to the quantum-chemical calculations						
Комплекс	RNO_2H^-	RNO_2H_2	RNOH ⁻			
Нитробензол	0.179	0.139	-			
Нитрозобензол	-	_	- 0.372			

Таблица 9

Сравнительные оценки реакционной и адсорбционной способности нитро- и нитрозобензолов в реакциях жидкофазной гидрогенизации *Table 9.* Comparative evaluations of the reaction and adsorption capacity of nitro- and nitrosobenzene in liq-

uid phase hydrogenation reactions

Doorgiuoruog	Адсорби	ность	Истонник		
геакционная способность	послед. восстан.	Δφ	E _{HCMO}	$q_{\scriptscriptstyle {\vartheta}\varphi\varphi}$	информации
Н3 > НБ	H3 > HE				12
Н3 > НБ	H3 > HE				18, 21, 22
Н3 > НБ		H3>HБ			18-20, 22, 23
Н3 > НБ			НЗ >НБ	НЗ>НБ	66
		படையா			Эксп.
по > пр		пэ>пр			данные

Данные, приведенные в табл. 6, свидетельствуют о том, что введение в водный раствор 2пропанола небольших добавок гидроксида натрия или уксусной кислоты существенным образом влияет на величины адсорбции и скорости реакций гидрогенизации нитро- и нитрозобензола. Этот факт отмечался и обсуждался нами неоднократно не только для реакций гидрогенизации нитро- и нитрозобензолов, но и других промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы [91-94]. Изменение величин адсорбции гидрируемых соединений под влиянием добавки является следствием изменения заряда поверхности переходного металла за счет избирательной адсорбции катионов или анионов [95]. Характерно, что в присутствии добавок изменение величин адсорбции не сопровождается пропорциональным увеличением наблюдаемых скоростей реакций, как например, это имеет место при гидрогенизации замещенных нитробензолов в водно-спиртовых средах [96]. По нашему мнению, это связано не столько с изменением величин адсорбции, сколько с изменением количественного соотношения активных форм адсорбированного водорода [97, 98].

На рис. 12 приведены зависимости, иллюстрирующие изменение содержания форм адсорбированного водорода в зависимости от рН [97, 98].



Рис. 12. Зависимость предельных величин адсорбции форм водорода, связанных активными центрами поверхности скелетного никеля от pH водного раствора: α – слабосвязанная, молекулярная, β – прочносвязанные атомарные формы, γ–атомарная форма адсорбированного водорода средней энергии связи с поверхностью [96, 97]
 Fig. 12. Dependence of limit values of adsorption of hydrogen

forms connected with the active sites on the surface of skeletal nickel on solution pH of aqueous solution: α -slightly coupled, molecular form, β - strongly coupled atomic form, γ -atomic form of adsorbed hydrogen with middle energy of binding with the surface [96, 97]

Таким образом, введение добавок в растворитель можно рассматривать как средство целенаправленного регулирования скоростей гидрогенизации реакционных групп и, как следствие, селективности реакций по отношению к различным промежуточным продуктам. Данный подход хорошо себя оправдывает, например, в реакциях гидрогенизации замещенных нитробензолов, содержащих две реакционноспособные группы, и обсуждался нами в [99, 100]. Как показали проведенные исследования, микроколичества гидроксида натрия (до 0.01 М), вводимые в водные растворы 2-пропанола, приводят к аномальному повышению скоростей гидрогенизации нитро- и нитрозогрупп и росту селективности реакций по отношению к амину. Переход к высоким концентрациям гидроксида натрия, напротив, приводит к росту селективности реакции по отношению к промежуточным продуктам [31, 101].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что варьированием состава растворителя можно изменять реакционную и адсорбционную способность исходного соединения и водорода как равноправных участников гидрогенизационного процесса. Таким образом, в отдельных случаях введение добавок в состав растворителя может оказывать такое же влияние, как введение модифицирующих добавок при приготовлении гетерогенных катализаторов сложных составов [53, 102, 103].

Экспериментальные данные, приведенные в статье, получены совместно с аспирантами Нгуен Тхи Тху Ха, Ю.Е. Романенко, Д.О. Корпатенковым.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Крылов О.В.** Гетерогенный катализ. М.: Академкнига. 2004. 679 с.;
- **Krylov O.V.** Heterogeneous catalysis. M.: Akademkniga. 2004. 679 p. (in Russian)
- Козлов А.И., Збарский В.Л. // Рос. хим. журнал. 2006. Т. 1. № 3. С. 131-139;
 Коздох А. I. Zbarskiv V.I. // Ross. Khim. Zhurnal. 2006.

Kozlov A.I., Zbarskiy V.L. // Ross. Khim. Zhurnal. 2006. V. 1. N 3. P. 131-139 (in Russian).

- Бутов Г.М., Зорина Г.И., Коблов В.Ф. // Нефтехимия и нефтепереработка. 2003. № 5. С. 29-32.
 Butov G.M., Zorina G.I., Koblov V.F. // Neftekhimiya i neftepererabotka. 2003. N 5. P. 29-32. (in Russian).
- 4. Zhandarev V.V., Kazin V.N., Mironov G.S. // Russ. J. Org. Chem. 2001. V. 37. N 5. P. 673-676.
- Abdullaev M.G., Klyuev M.V. // Pharm. Chem. J. 2005. V. 39. N 12. P. 655-657.
- 6. Obraztsova I.I., Eremenko N.K., Velyakina Yu.N. // Kinetics and Catalysis. 2008. V. 49. N 3. P. 401-406.
- 7. Gelder E.A., Jackson S. D., Martin Lok A C. // Catalysis Letters. 2002. V. 84. N 3-4. P. 205-208.
- Francois F., Cog B. // J. Molecular Catalysis A: Chemical 173. 2001. P. 223-230.
- Yadav G.D., Goel P.K. // Clean Techn. Environ Policy. 2003. V. 4. P. 227-234.
- 10. Sirous N., Haghseresht F. // Adsorption. 2004. V. 10. P. 79-86.
- 11. Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M. // Chem. Commun. 2004. P. 522-524.
- 12. Gelder E.A. // PhD Thesis. Department of Chemistry. The University of Glasgow. April. 2005. 320 p.
- Shi Qi-xun, LV Rongwen, Zhang Zhu-xia, Zhao Defeng // The Proceedings of the 3rd international Conference of Functional Molecules. Dalian 116012. P.R. China. 2006. P. 54-58.
- Tadepalli S., Halder R., Lawal A. // Chemical Engineering Science. Japan. 2006. V. 62. P. 2663-2678.
- Min K.-I., Choi J.-S., Chung Y.-M., Ahn W.-S., Ryoo R., Lim P.K. // Applied Catalysis A: General. 2008. V. 337. P. 97-104.
- Mahata N., Cunhua A.F., Orfao J.J.M., Figu-eiredo J.L. // Applied Catalysts A: General. 2008. V. 351. P. 204-209.
- 17. Relvas J., Andrade R., Freire F.G., Lemos F. // Catalysis Today. 2008. V. 133. P. 828-835.

- Шмонина В.П. // Труды ин-та хим. наук АН КазССР: Кинетика и катализ. Алма–Ата. 1966. Т. 14. С. 78-105.
 Shmonina V.P. // Proceedings of in-t of Chem. Science of AN KazSSR: Kinetics and catalysis. Alma–Ata. 1966. V. 14. P. 78-105. (in Russian).
- Абдрахманова Р.М., Шмонина В.П., Сокольский Д.В. // Сб.: Каталитическое восстановление и гидрирование. Иваново. 1970. С. 46-51;
 Abdrakhmanova R.M., Shmonina V.P., Sokol'skiy D.V. // Collection.: Catalytic reduction and hydrogenation. Ivanovo.
- 1970. Р. 46-51. (in Russian).
 20. Шмонина В.П. // Тр. ИОКЭ АН КазССР. Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука. 1971. Т. 1. С. 38-48;
 Shmonina V.P. // Proceedings of IOKEH AN KazSSR.

Catalytic hydration and oxydation. Alma-Ata: Nauka. 1971. V. 1. P. 38-48 (in Russian).

- Комаров С.А., Орехова Т.И. // Сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1978. С. 87-90;
 Komarov S.A., Orekhova T.I. // Collection.: Problems of kinetics and catalysis. Ivanovo. 1978. P. 87-90 (in Russian).
- Шмонина В.П., Середенко В.А., Кулажанов К.С. // Сб.: Прикл. и теор. химия. Алма–Ата. Вып. 4. 1973. С. 339-346; Shmonina V.P., Seredenko V.A., Kulazhanov K.S. // Collection: Applied and theoretical chemistry. Alma-Ata. V.4. 1973. P. 339-346 (in Russian).
- 23. Шмонина В.П., Абдрахманова Р.М. // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. С. 869-875; Shmonina V.P., Abdrakhmanova R.M. // Zhurn. obshch. khimii. 1964. V. 34. P. 869-875 (in Russian).
- 24. Kay K.Y., Gavrilidis A., Zapt R., Hessel V. // Catalysis today. 2003. V. 81. P. 641-651.
- Burge H.D., Collins D.J. // Ind. Ehg. Chem. Prod. Res. Dev. 1980. V. 19. P. 389-397.
- 26. Emmett P.H., Yao H.-C. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 84. P. 1086-1091.
- Лефёдова О.В., Гостикин В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып. 2. С. 41-45.
 Lefyodova O.V., Gostikin V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1990. V. 33. N 2. P. 41-45 (in Russian).
- Permoud L., Candy J.P., Didillon B., Jacquot R., Basset J.M. // Studies in Surface Sciense and Catalysis. 2000. V. 130. P. 2057-2062.
- 29. Шмонина В.П. // Сб. : Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука. 1967. С. 134-138;
 Shmonina V.P. // Collection: Catalytic reactions in liquid phase. Alma-Ata: Nauka. 1967. Р. 134-138. (in Russian).
 20. Уличи М. Постанана О.В. Балбал А.В. Балбина.
- 30. Улитин М.В., Лефедова О.В., Барбов А.В., Гостикин В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 62-72; Ulitin M.V., Lefedova O.V., Barbov A.V., Gostikin V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 62-72. (in Russian).
- 31. Shrikant L., Rajeev K., Rajadhyaksha A. // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 27. P. 21-24.
- 32. Miller T.A., Prater B., Lee J.K., Ralph N. Adams // J. Amer. Chem. Soc. V. 87. N 5. 1965. P. 122-123.
- 33. Pizzolatti M. G., Yunes R.A. // J. Chem. Percins. Trans. 1990. V. 2. P. 759-764.
- Volker H., Wegricht D., Yranov I., Kiwi-Minsker L., Renken A. // Chem. Eng. Technol. 2000. V. 23. N 3. P. 251-255.
- 35. Auer E., Gross M., Panster P., Takemoto K. // Catalysis Today. 2001. V. 65. P. 31–37.
- 36. **Kwihic S.D.** // Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya Khimicheskaya. 1990. N 1. P. 45-48.

- 37. Лефедова О.В., Улитин М.В., Барбов А.В. // Журн. Рос.. хим. общ. им. Д.И. Менделеева. 2006. Т. L. № 3. С. 123-131; Lefedova O.V., Ulitin M.V., Barbov A.V. // Zhurnal Ross. Khim. Obshch. im. D.I. Mendeleeva. 2006. V. L. N 3. P. 123-131 (in Russian).
- 38. Овчинников П.Н. Каталитическое жидкофазное восстановление ароматических нитросоединений. Л.: Химия. 1969. 210 с.; Ovchinnikov P.N. Catalytic liquid phase reduction of aromat-

ic nitro compounds. L. : Khimiya. 1969. 210 p. (in Russian).

- З9. Сокольский Д.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 5. С. 1223-1234;
 Sokol'skiy D.V. // Kinetika i kataliz. 1977. V. 18. N 5. P. 1223-1234. (in Russian).
- 40. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Немцева М.П. // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 1. С. 70-74;
 Lefedova O.V., Gostikin V.P., Nemtseva M.P. // Zhurn. Phyzich. Khimii. 2001. V. 75. N 1. Р. 70-74 (in Russian).
- 41. Нищенкова Л.Г., Филиппенко Л.К, Волкова Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 1985. Т. 28. Вып. 9. С. 51-53.
 Nishchenkova L.G., Filippenko L.K., Volkova N.I. // Izv.
 - Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1985. V. 28. N 9. P. 51-53 (in Russian).
- 42. Виноградов С.В., Улитин М.В., Лефедова О.В. // ЖФХ. 1997. Т. 73. № 11. С. 1937-1942;
 Vinogradov S.V., Ulitin M.V., Lefedova O.V. // Zhurn. Phyz. Khimii. 1997. V. 73. N 11. P. 1937-1942 (in Russian).
- 43. Буданов М.А., Лефедова О.В., Улитин М.В., Нгуен Тхи Тху Ха // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 11. С. 2085–2088;
 Budanov М.А., Lefedova O.V., Ulitin М.V., Nguen Thi Thu Ha // Zhurn. Phyz. Khimii. 2010. V. 84. N 11. P. 2085– 2088 (in Russian).
- 44. Нгуен Тхи Тху Ха, Меркин А.А., Лефедова О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 51-55; Nguen Thi Thu Ha, Merkin A.A., Lefedova O.V. // Izv.

Nguen Thi Thu Ha, Merkin A.A., Lefedova O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 51-55 (in Russian).

- 45. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука. 1979. 436 с.; Sokol'skiy D.V. Hydrogenation into solutions. Alma-Ata : Nauka. 1979. 436 p. (in Russian).
- 46. Rautanen P. Liquid phase hydrogenation of aromatic compounds on nickel catalyst. Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology. Helsinki University of Technology. 13 December. 2002. 120 p.

47. Гостикин В.П. // Кинетика–3. Сб. III Всес. конф.: Калинин. 1980. Т. 1. С. 107-114;
Gostikin V.P. // Kinetika -3. Collection. III All Russia Conf.: Kalinin. 1980. V. 1. P. 107-114. (in Russian).

- Сокольский, Д.В., Сокольская А.М. Металлыкатализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука. 1970. С. 45-57. С. 143-175;
 Sokol'skiy D.V., Sokol'skaya A.M. Metalls-catalysts of hydrogenetation. Alma-Ata : Nauka. 1970. P. 45-57. P. 143-175 (in Russian).
- Petrov L., Kumbilieva K., Kirkov N. Catalysis. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam. 1990. V. 59. P. 31-43.
- 50. Белоногов К.Н., Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 2. С. 468-473; Belonogov K.N., Gostikin V.P., Nishchenkova L.G. // Kinetika i kataliz. 1978. V. 19. N 2. P. 468-473 (in Russian).
- 51. Химия нитро- и нитрозогрупп. Под. ред Фойера Г. М.: Мир. 1972. Ч. 1. С. 34-41; Chemistry of nitro- and nitrozogrupp. Ed. Fojer G.M.: Mir. 1972. V. 1. P. 34-41 (in Russian).

- 52. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986. С. 38-154;
 Boreskov G.K. Geterogeneous catalysis. М.: Nauka. 1986. P. 38-154 (in Russian).
- 53. Samorjai G.A. // Surface Sci. 1973. V. 34. N 1. P. 156-161.
- 54. Holden J.R., Dickinson C. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. N 15. P. 1505-1510.
- 55. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. С. 436-540; Adamson A. Physical chemistry of surfaces. М.: Mir. 1979.
- Р. 436-540 (in Russian). 56. Ястребова Т.Н., Сутягина А.А., Вовченко Г.Д., Васильев Ю.Б. // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 12. С. 1778-

1784. Yastrebova T.N., Sutyagina A.A., Vovchenko G.D., Vasil'ev Yu.B. // Elektrokhimiya. 1977. V. 13. N 12. P. 1778-1784 (in Russian).

- 57. Сергеева Т.А., Васильев Ю.Б., Фасман А.Б. // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 9. С. 1383-1387. Sergeeva T.A, Vasil'ev Yu.B., Fasman A.B. // Elektrokhimiya. 1976. V. 12. N 9. P. 1383-1387 (in Russian).
- Коршунов И.А., Кириллова А.С. // Журн. общ. химии. 1951. Т. 18. С. 785-789;
 Korshunov I.A., Kirillova A.S. // Zhurn. obshch. khimii.

1951. V. 18. P. 785-789 (in Russian).

- Vassiliev V.B., Bogdanovich V.B., Krasnova N.N. // Elektrochim. Acta. 1981. V. 26, N 4. P. 545-562.
- Vassiliev V.B., Bogdanovich V.B., Krasnova N.N. // Electro-chim. Acta. 1981. V. 26. N 4. P. 563-577.
- 61. Ринеккер Р. Катализ на металлах. Основы предвидения каталитического действия. М.: Наука. Тр. IV Межд. конф. по катализу. № 2. 1970. С. 19-25; Rinekker R. Catalysis on metals. Foundations of prediction of catalytic action. М.: Nauka. Proceedings of. IV Int. Conf. on Catalysis. 1970. N 2. P. 19-25 (in Russian).
- Barrous E. S., Cramer J.C., Truhlar G.D., S. Elovitz M., Weber J.E. // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. N 10. P. 3028-3036.
- 63. Тодрес З.В. Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия. 1986. 245 с.;
 Todres Z.V. Ion-radikals in organic synthesis. М.: Khimiya. 1986. 245 p. (in Russian).
- 64. Zeberberg I., Pelmmenschikov A. // Int. J. Mol. Sci. 2002. V. 3. P. 801-813.
- 65. Клопман Г. Реакционная способность и пути химических реакций. М.: Мир. 1977. 227 с.
 Klopman G. Reactivity and path ways of chemical reactions. М.: Міг. 1977. 227 р. (in Russian).
 66. Кочетова Л.Б., Клюев М.В. // Нефтехимия. 1997. Т. 37.
- № 5. C. 420-426; **Kochetova L.B., Klyuev M.V.** // Neftekhimiya. 1997. V. 37,
- N 5. P. 420-426 (in Russian).
 67. Qiong X., Xin-Mei L., Jun-Ru C., Rui-Xiang L., Xian-Jun L. // J. Mol. Cat. A: Chemical. 2006. V. 260. IS. 1-2. P. 299-305.
- 68. Сергеева Т.А., Ибрашева Р.Х., Фасман А.Б., Васильев Ю.Б. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 6. С. 963-967; Sergeeva T.A., Ibrasheva R.Kh., Fasman A.B., Vasil'ev Yu.B. // Elektrokhimiya. 1978. V. 14. N 6. P. 963-967. (in Russian).
- 69. Изгарышев Н.А., Петрова А.А. // ЖФХ. 1950. Т. 24. № 6. С. 745-748;
 Izgaryshev N.A., Petrova А.А. // Zhurn. Phyzich. Khimii. 1950. V. 24. N 6. P. 745-748 (in Russian).
- Дамаскин Ю.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968;

Damaskin Yu.B., Petriy O.A., Batrakov V.V. Adsorbtion of organic compounds on electrodes. M.: Nauka. 1968. 280 p. (in Russian).

- Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. // Сб. : Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука. 1975. С. 260-290;
 Vasil'ev Yu.B., Bagotskiy V.S. // Cllection.: Problems of kinetics ans catalusis. М.: Nauka. 1975. Р. 260-290. (in Russian).
- 72. Антропов Л.И., Ваграмян Н.Т. // ЖФХ. 1951. Т. 25. № 4. C. 409-418;
 Antropov L.I., Vagramyan N.T. // Zhurn. Phyzich. Khimii. 1951. V. 25. N 4. P. 409-418 (in Russian).
- Богданович В.Б., Васильев Ю.Б. // ЖФХ. 1981. Т. 55. № 2. С. 453-456.
 Bogdanovich V.B., Vasil'ev Yu.B. // Zhurn. Phyzich.. Khi-
- водилючен v.в., vasn ev ru.в. // 2липп. Риулеп., Киттіі. 1981. V. 55. N 2. Р. 453-456 (in Russian).
 74. Богдановский Г.А., Щерев Г.И. // Электрохимия. 1970.

T. 6. № 6. C. 318-322; Bogdanovskiy G.A., Shcherev G.I. // Elektrokhimiya. 1970. V.6. N 6. P. 318-322 (in Russian).

- 75. Скляров А.В. // Сб.: Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука. 1975. С. 238-260;
 Sklyarov A.V. // Collection.: Problems of kinetics and catalysis. M.: Nauka. 1975. P. 238-260 (in Russian).
- 76. **Trasatti S.** // Chimica e e'industria. 1969. V.51. N 10. P. 1063.
- 77. Логачева Л.И., Гришина Т.М., Вовченко Г.Д. // Вестник МГУ. 1975. № 4. С. 437; Logacheva L.I., Grishina T.M., Vovchenko G.D. // Vestnik MGU. 1975. N 4. P. 437 (in Russian).
- 78. Краснова Н.Н., Хомченко Г.П., Васильев Ю.Б. // Электрохимия. 1975. Т.11. № 8. С. 1205-1209; Кгазпоvа N.N., Khomchenko G.P., Vasil'ev Yu.B. // Elektrokhimiya. 1975. V.11. N 8. P. 1205-1209 (in Russian).
- 79. Краснова, Н.Н., Хомченко Г.П. // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 2. С. 301-305; Krasnova N.N., Khomchenko G.P. // Elektrokhimiya. 1974.
- V. 10. N 2. P. 301-305 (in Russian).
 80. Бабнеев А.Д., Белоногов К.Н. // Сб.: Каталитическое восстановление и гидрирование в жидкой фазе. Иваново.

1970. C. 118-129;
Babneev A.D., Belonogov K.N. // Collection: Catalytic reduction and hydration in a liquid phase. Ivanovo. 1970.
P. 118-129 (in Russian).

- Фасман А.Б., Сокольский Д.В. Структура и физикохимические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата: Наука. 1968. 176 с.;
 Fasman A.B., Sokol'skiy D.V. Structure and physicalchemical properties of skeleton catalysts. Alma-Ata: Nauka. 1968. 176 p. (in Russian).
- 82. Твердовский И.П., Верт Ж.Л. // ДАН. 1953. Т. 88. № 2. С. 349-379;
 Tverdovskiy I.P., Vert Zh.L. // DAN. 1953. V. 88. N 2.

Р. 349-379 (in Russian). 83. Тупицын И.Ф., Твердовский И.П. // ЖФХ. 1958. Т. 32.

№ 2. C. 3-49; **Tupitsyn I.F., Tverdovskiy I.P.** // Zhurn. Phyzich.. Khimii. 1958. V. 32. N 2. P. 3-49 (in Russian).

- 84. Закумбаева Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука. 1978. С. 6-229;
 Zakumbaeva G.D. Interaction of organic compunds with metal surface of VIII group. Alma-Ata : Nauka. 1978. Р. 6-
- 229 (in Russian).
 85. Ястребова Т.Н., Сутягина А.А., Вовченко Г.Д., Васильев Ю.Б. // Электрохимия. 1977. Т. 13. №12. С. 1778-1784;

Yastrebova T.N., Sutyagina A.A., Vovchenko G.D., Vasil'ev Yu.B. // Elektrokhimiya. 1977. V. 13. N 12. P. 1778-1784 (in Russian).

- 86. Сокольский Д.В. Оптимальные катализаторы гидрирования в растворах. Алма-Ата: Наука. 1970. 114 с.; Sokol'skiy D.V. Optimal catalysts of hydration in solutions. Alma-Ata: Nauka. 1970. 114 p. (in Russian).
- Лефедова О.В., Прохорова С.Н. // Сб. : Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1985. С. 61-65;
 Lefedova O.V., Prokhorova S.N. // Collection: Problems of kinetics and catalysis. Ivanovo. 1985. P. 61-65 (in Russian).
- Романенко Ю.Е., Лопаткин Е.В., Лефедова О.В., Комаров А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 33-38;
 Romanenko Yu.E., Lopatkin E.V., Lefedova O.V.,

Komarov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 33-38 (in Russian).

- Кочетова Л.Б., Клюев М.В. // VIII Межд. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Иваново. 29 июня 2 июля. 1998. С. 467;
 Косhetova L.B., Klyuev M.V. // VIII Int. Conf. "Problems of solvation and complexation in solutions ". Ivanovo. 29 June 2 July. 1998. P. 467 (in Russian).
- 90. Klyuev M.V., Volkova T.G., Kochetova L.B., Morogina O.K. // VI European Symposium on Organic Reactivity (ESOR–VI). Louvain-la-Neuve. July 24-29. 1997. P. 110.
- 91. Буданов М.А., Улитин М.В., Лефедова О.В., Нгуен Тхи Тху Ха // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 11. С. 2085–2088; Budanov М.А., Ulitin М.V., Lefedova O.V., Nguen Thi Thu Ha // Zhurn. Phyzich. Khimii. 2010. V. 84. N 11. P. 2085–2088 (in Russian).
- 92. Нгуен Тхи Тху Ха, Комаров А.А., Лефедова О.В., Буданов М.А. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 1. С. 37-41; Nguen Thi Thu Ha, Komarov А.А., Lefedova O.V., Budanov М.А. // Zhurn. Phyzich. Khimii. 2012. V. 86. N 1. P. 37-41 (in Russian).
- 93. Нгуен Тхи Тху Ха, Лефедова О.В., Меркин А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 79-81;

Nguen Thi Thu Ha, Lefedova O.V., Merkin A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 10. P. 79-81 (in Russian).

- Lefedova O.V., Nguen Thi Thu Ha. // IX Int.. Conf. «Catalysis: from science to industry». Novosibirsk. 2012. P. 212.
- 95. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. Координация и гидрирование на металлах. Алма-Ата : АН КазССР. 1975. 216 с.;

Sokol'skiy D.V., Dorfman Ya.A. Koordination and hydration on metals. Alma-Ata: AN KazSSR. 1975. 216 p. (in Russian).

96. Нуреев Р.М., Комаров А.А., Лефедова О.В., Улитин М.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 15–19; Nureev R.M., Komarov A.A., Lefedova O.V., Ulitin M.V.

 $\prime\prime$ Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 4. P. 15–19 (in Russian).

- 97. Барбов А.В., Шепелев М.В., Денисов С.В., Улитин М.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 8. С. 25-29; Barbov A.V., Shepelev M.V., Denisov S.V., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007.
- V. 50. N 8. P. 25–29 (in Russian).
 98. Барбов А.В., Шепелев М.В., Филиппов Д.В., Улитин М.В. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1757–1763;
 Barbov A.V., Shepelev M.V, Filippov D.V., Ulitin M.V. // Zhurn. Phyzich. Khimii. 2010. V. 84. N 9. P. 1757–1763 (in Russian).
- 99. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В. // Сб.: «Высокодисперсные материалы на основе платиновых металлов и их соединений в катализе и современной технике». Иваново. 1991. С. 67-71;

Lefedova O.V., Gostikin V.P., Ulitin M.V. // Collection: « High dispersion materials on the base of platinum metals and its compounds for catalysis and modern techniks ». Ivanovo. 1991. P. 67-71. (in Russian).

- 100. Немцева М.П., Лефедова О.В., Николаев В.Н. // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 7. С. 1175-1179; Nemtseva M.P., Lefedova O.V., Nikolaev V.N. // Zhurn. Phyzich. Khimii. 2003. V. 77. N 7. P. 1175-1179 (in Russian).
- 101. Лефедова О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология.1998. Т. 41. Вып. 1. С. 46-50;
 Lefedova O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. V. 41. N 1. P. 46-50 (in Russian).
- 102. Синицын Н.М. // Сб.: «Высокодисперсные материалы на основе платиновых металлов и их соединений в катализе и современной технике». Иваново. 1991. С. 3-5. Sinitsyn N.M. // Collection: « High dispersion materials on the base of platinum metals and its compounds for catalysis and modern techniks ». Ivanovo. 1991. P. 3-5 (in Russian).
- 103. Хориути Дз., Мияхара К. // Сб.: Основы предвидения каталитического действия. Тр. II Межд. конгр. по катализу. М.: Наука. 1970. Т. 2. С. 442-452;

Khoriuti Dz., Miyakhara K. // Collection: Foundations of prediction of catalytic action. Proceedings of II Int. Congress on Catalysis. M.: Nauka. 1970. V. 2. P. 442-452 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра физической и коллоидной химии

T 57 (1)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

УДК 541.64: 542.952

О.В. Мацевич, З.С. Самигуллина, В.М. Янборисов

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ АКТИВНОГО ЦЕНТРА ПОЛИКОНДЕНСА-ЦИИ ПСЕВДОХЛОРАНГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ *О*-КЕТОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПРИМЕРЕ 3-ХЛОР-3-ФЕНИЛФТАЛИЛИДЕНА В СРЕДЕ НИТРОБЕНЗОЛА

(Уфимский государственный университет экономики и сервиса) e-mail: mv_Olga@inbox.ru

В рамках теории супермолекулы проведено теоретическое исследование сольватации активного центра поликонденсации 3-хлор-3-фенилфталилидена растворителем нитробензолом. Установлено, что первая сольватная оболочка содержит три молекулы растворителя, при образовании комплексов с растворителем не происходит изменение электронной плотности на функциональном атоме углерода 3-хлор-3-фенилфталилидена. Растворитель не затрудняет координацию активного центра с последующей молекулой мономера.

Ключевые слова: полиариленфталиды, поликонденсация, нитробензол, квантово-химический расчет, тепловой эффект, комплексообразование, сольватная оболочка, теория супермолекулы

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в квантово-химических исследованиях по установлению механизма поликонденсации псевдохлорангидридов ароматических окетокарбоновых кислот все расчеты проводились без учета растворителя. При исследовании взаимодействия 3-хлор-3-фенилфталилидена, простейшего представителя класса указанных мономеров [1], с молекулами катализатора установлено, что происходит безбарьерное экзотермическое образование различных комплексов, содержание молекул катализатора в которых колеблется от 1 до 3. Один из этих комплексов возникает в результате существенного ослабления связи C-Cl в молекуле мономера и образования ионной пары мономер-катализатор – активного центра (АЦ) поликонденсации, что является необходимым условием протекания реакции поликонденсации по Фриделю-Крафтсу.

В экспериментальных работах выбор растворителя осуществлялся следующим образом: реакция поликонденсации проводилась с разными растворителями при одинаковых условиях (время реакции, концентрация мономера, температура, катализатор). Наиболее универсальным растворителем по результатам экспериментов был признан нитробензол [2] НБ. Таким образом, на сегодняшний день отсутствует объяснение влияния природы растворителя на процесс поликонденсации псевдохлорангидридов ароматических *о*-кетокарбоновых кислот.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические исследования по влиянию растворителя на процесс поликонденсации проводили в рамках дискретной модели [3], так как она является единственно приемлемой при рассмотрении систем, в которых необходимо определить состав первой сольватной оболочки.

Строение и термодинамические параметры молекул реагентов и продуктов исследуемых реакций устанавливали с помощью квантовохимической программы PRIRODA методом PBE/3z [4].

В качестве модели мономера использовали молекулу 3-хлор-3-фенилфталилидена (ХФФ)



•; в качестве катализатора – кислоты Льюиса: AlCl₃, InCl₃, GaCl₃, SbCl₅; в качестве растворителя – нитробензол (НБ). Выбор мономера обусловлен тем, что данная молекула при минимальных размерах способна в совокупности с указанными кислотами Льюиса достоверно смоделировать структуру комплекса мономер-катализатор. Активный центр представляет собой ионную пару мономер-катализатор, образующуюся в результате переноса аниона хлора с мономера на катализатор [1].

Согласно закону Гесса, стандартная энтальпия реакции:

$$\Delta_{\mathbf{r}}\mathbf{H}_{\mathbf{383}}^{o} = \sum V_{\mathbf{i}}\Delta_{\mathbf{f}}\mathbf{H}_{\mathbf{383}}^{o}(\mathbf{npog}) - \sum V_{\mathbf{j}}\Delta_{\mathbf{f}}\mathbf{H}_{\mathbf{383}}^{o}(\mathbf{pear}), (1)$$

где $\Delta_{\rm f} {\rm H}^0_{383({\rm прод})}$ – стандартная энтальпия образования продуктов реакции; $\Delta_{\rm f} {\rm H}^0_{383({\rm pear})}$ – стандартная энтальпия образования реагентов; v_i , v_j – коэффициенты в уравнении реакции. Выбор температуры, при которой определяли стандартную энтальпию реакции, соответствует условиям эксперимента [2].

Влияние НБ на заряд на функциональном атоме углерода АЦ (атоме, связанном в мономере с атомом хлора) вычисляли по формуле (2):

$$\Delta Q = Q(AU - HE) - Q(AU), \qquad (2)$$

где Q(АЦ-НБ) – заряд на функциональном атоме углерода в комплексе АЦ-НБ; Q(АЦ) – заряд на функциональном атоме углерода АЦ.

Состав первой сольватной оболочки определяли по количеству молекул, образующих комплекс, обладающий минимальным значением энергии межмолекулярного взаимодействия (ММВ) $\Delta E_{\rm B3}$ (рис.1).



Рис. 1. Схема расчета энергии MMB в комплексах Fig. 1. Scheme for calculating the energy IMI in complexes

Величина энергии ММВ для комплексов АЦ-НБ состава 1:1 соответствует значению энтальпии реакции и рассчитывалась по формуле (1). Для комплексов, состоящих из трех и более молекул, ММВ определяли по формулам:

$$E_{_{\beta3p_{6}-p}} = E_{_{\kappa}} - (E_{_{p_{6}}} + n \cdot E_{_{p}}), \qquad (3)$$

$$E_{ssp-p} = E_{\kappa 1} - n \cdot E_p, \qquad (4)$$

$$\Delta E_{\rm e3} = E_{\rm e3pe-p} - E_{\rm e3p-p} \,, \tag{5}$$

где $E_{a_{3}p_{6}\cdot p}$ – энергия взаимодействия между всеми молекулами комплекса; E_{κ} – полная энергия комплекса; E_{ps} – полная энергия молекулы растворенного вещества; E_{p} – полная энергия молекулы растворителя; n – число молекул растворителя; $E_{a_{3}p\cdot p}$ – энергия взаимодействия между молекулами растворителя; $E_{\kappa l}$ – полная энергия комплекса, состоящего только из молекул растворителя; $\Delta E_{a_{3}}$ – энергия взаимодействия растворителя взаимодействия растворителя состоящего только из молекул растворителя с выста с

молекулами растворителя в комплексе за вычетом энергии взаимодействия между молекулами растворителя [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование поверхности потенциальной энергии реакции формирования АЦ поликонденсации с выбранными катализаторами в присутствии одной молекулы НБ показало, что координация молекулы растворителя возможна по пяти направлениям:

I – практически перпендикулярно плоскости фталидного цикла АЦ с ориентацией нитрогруппы возле *орто* - и *мета* - положений фенильного заместителя АЦ (рис. 2);

II – практически перпендикулярно плоскости фталидного цикла АЦ с ориентацией нитрогруппы возле *мета'* - и *пара*- положений фенильного заместителя АЦ;

III – компланарно плоскости фталидного цикла АЦ с ориентацией нитрогруппы возле *мета"*- и *орто"* - положений фенильного заместителя АЦ молекулы;

IV – компланарно плоскости фталидного цикла АЦ с ориентацией нитрогруппы по атомам водорода фталидного цикла;

V – практически перпендикулярно плоскости фталидного цикла АЦ с ориентацией нитрогруппы по атомам водорода фталидного цикла.



Рис. 2. Строение комплекса АЦ-НБ состава 1:1 Fig. 2. The structure of the complex AC-NB of composition of 1:1

Формирование сольватов термодинамически выгодно и сопровождается выделением энергии около 43 кДж/моль, что приводит к дополнительной стабилизации АЦ, в то же время наличие молекулы растворителя практически не влияет на величину заряда на функциональном атоме углерода и не препятствует росту полимерной цепи (табл. 1).

Таблица 1

Энтальпия ($\Delta_r H^0_{383}$) комплексообразования и изменение заряда (ΔQ) на функциональном атоме углерода комплексов АЦ-НБ состава (1:1)

Table 1. The enthalpy $(\Delta_r H^0_{383})$ of complexation and change in a charge (ΔQ) on the functional carbon atom of complex AC-NB of composition of 1:1

Комплекс АЦ-НБ	Катализатор	$\Delta_{\rm r} {\rm H}^{0}_{383}$, кДж/моль	ΔQ, ē
	GaCl ₃	-41,0	0,0013
т	AlCl ₃	-36,6	0,0002
1	InCl ₃	-40,9	0,0012
	SbCl ₅	-45,3	0,0457
	GaCl ₃	-43,4	0,0005
п	AlCl ₃	-39,0	-0,0004
11	InCl ₃	-42,6	-0,0003
	SbCl ₅	-46,2	0,0437
	GaCl ₃	-42,7	0,0014
III	AlCl ₃	-45,1	0,0010
	InCl ₃	-41,5	0,0007
	GaCl ₃	-42,7	0,0014
IV	AlCl ₃	-43,6	0,0008
1 V	InCl ₃	-41,7	0,0008
	SbCl ₅	-48,2	0,0447
-	GaCl ₃	-46,2	0,0017
V	AlCl ₃	-41,8	0,0008
	InCl ₃	-46,3	0,0006



Рис. 3. Строение комплекса АЦ-НБ состава 1:2 Fig. 3. The structure of the complex AC-NB of composition of 1:2

Для катализатора SbCl₅ комплексы III и V не обнаружены. Возможно, в данном случае, свое влияние оказывает стерический фактор: больший по сравнению с другими рассматриваемыми катализаторами размер молекулы SbCl₅, – из-за чего затрудняется координация молекулы НБ по указанным направлениям.

Выше были показаны пять способов присоединения одной молекулы растворителя к АЦ. Комплексообразование с двумя молекулами растворителя (рис. 3) теоретически возможно в десяти вариантах, которые получаются комбинацией пяти рассмотренных выше способов координации.

Однако расчеты показали, что реализуется всего четыре вида сольватных комплексов для всех катализаторов кроме SbCl₅, что, по-видимому, также связано со стерическими затруднениями, возникающими из-за размеров молекулы данного катализатора (табл. 2).

При присоединении второй молекулы НБ к комплексу АЦ-НБ состава 1:1 происходит дальнейшая стабилизация сольватов, энтальпия данной реакции составляет около -51 кДж/моль.

Таблица 2

Энтальпия ($\Delta_r H^0_{383}$) комплексообразования и изменение заряда (ΔQ) на функциональном атоме углении (1-2)

рода комплексов АЦ-НБ состава (1:2) *Table 2.* The enthalpy $(\Delta_r H^0_{383})$ of complexation and change in a charge (ΔQ) on the functional carbon atom of complex AC-NB of composition of 1:2

Комплекс АЦ-НБ	Катализатор	⊿ _{<i>r</i>} Н ⁰ ₃₈₃ , кДж/моль	Δ <i>Q</i> , ē
комплекс с	остава 1:1+НБ-	→комплекс состав	a 1:2
	GaCl ₃	-52,9	0,0045
т	AlCl ₃	-52,2	0,0012
1	InCl ₃	-51,3	0,003
	SbCl ₅	-59,1	0,047
	GaCl ₃	-52,2	0,0012
п	AlCl ₃	-52,2	0,0005
11	InCl ₃	-50,5	0,0007
	SbCl ₅	-57,7	0,0495
	GaCl ₃	-49,9	0,0034
ш	AlCl ₃	-51,5	0,0024
111	InCl ₃	-49,8	0,0018
	SbCl ₅	-48,74	0,0453
	GaCl ₃	-49,8	0,0024
IV	AlCl ₃	-47,2	0,0015
	InCl ₃	-46,4	0,0012

Включение третьей молекулы растворителя в модель сольватирования АЦ поликонденсации приводит к образованию всего одного из шести возможных комплексов (рис. 4).

Энтальпия реакции образования данного комплекса для катализатора GaCl3 составляет -45 кДж/моль, изменение заряда на функциональном атоме углерода 0,0031 е. Комплексы с четырьмя и более молекулами растворителя при моделировании обнаружить не удалось.



Рис. 4. Строение комплекса АЦ-НБ состава 1:3 Fig. 4. The structure of the complex AC-NB of composition of 1:3

Таким образом, наличие сольватной оболочки в составе АЦ не приводит к экранированию функционального атома углерода мономера, что вкупе с термодинамической стабилизацией такого комплекса свидетельствует о положительном влиянии НБ на протекание реакции поликонденсации исследуемых соединений.

	Таблица З
Энергия ММВ ($\Delta E_{\imath 3}$) в молекулярных к	сомплексах
Table 3. The energy of intermolecular in	teractions
$(\mathbf{A}\mathbf{F})$ in molecular complexes	

(ΔL_{63}) in molecular complexes										
Кол-во	ΔE_{e3} ,	$E_{e_{3}p-p},$	$E_{e_{3}p_{e}-p},$							
молекул НБ	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль							
1	-39,4	0	-39,4							
2	-113,7	2,70	-111,0							
3	-161,1	5,23	-155,9							

Важным параметром, характеризующим ближний порядок в жидкости, является состав первой сольватной оболочки. Количество молекул, входящих в первую сольватную оболочку, определяли следующим образом. Последовательно в комплекс вводили молекулы растворителя и рассчитывали энергию ΔE_{63} взаимодействия «растворитель – растворенное вещество». Расчет межмолекулярного взаимодействия проводили для комплекса АЦ-НБ с катализатором GaCl₃ (табл. 3).

Максимальное абсолютное значение ΔE_{e_3} соответствует сольватному комплексу состава 1:3, для комплексов состава 1:1 и 1:2 ΔE_{e_3} значительно ниже, следовательно первая сольватная оболочка комплекса АЦ-НБ состоит из трех молекул НБ.

выводы

Исследование влияния растворителя (НБ) на геометрическое строение и характеристики активного центра поликонденсации показало следующее: АЦ может образовывать комплексы с молекулами растворителя состава 1:1, 1:2 и 1:3; завершенная первая сольватная оболочка содержит 3 молекулы НБ, присутствие которого практически не изменяет электронное строение функциональной части ионной пары мономеркатализатор; геометрическое строение комплексов АЦ-НБ не препятствует координации последующей молекулы мономера, что объясняет универсальность НБ как растворителя для проведения поликонденсации псевдохлорангидридов ароматических *о*-кетокарбоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

- Самигуллина З.С., Янборисов В.М. // Вестник Башкир.ун-та. 2008. Т. 13. Вып. 3. С. 496-501;
 Samigullina Z.S., Yanborisov V.M. // Vestnik Bashkirskogo Universiteta. 2008. V. 13. N. 3. P. 496-501 (in Russian).
- Золотухин М.Г. Исследование синтеза и свойств ароматических полимеров на основе псевдохлорангидридов. Дис....к.х.н. Уфа. Институт химии. 1980. 100 с.;
 Zolotukhin M.G. Study of synthesis and properties of aromatic polymers on the base of psevdohloranhydrides. Dissertation for doctor degree on chemical sciences Ufa. Institute of Chemistry. 1980. 100 p. (in Russian).
- Кичатов К.Г. Абсорбция ацетилена из этан-этиленовой фракции селективными растворителями. Дис.... к.х.н. Уфа: Уфимский гос. нефтяной технич. университет. 2011. 136 с.;

Kichatov K.G. Absorption of acetylene from ethaneethylene fraction with selective solvents. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ufa. USPTU. 2011. 68 p. (in Russian).

4. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P.151-156.

Кафедра технологии полимерных материалов и отделочного производства

Д.Г. Ким, Е.В. Бердникова

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 2-АЛЛИЛ-6-ФЕНИЛ-3(2Н)-ПИРИДАЗИНОНА

(Южно-Уральский государственный университет) e-mail: kim_dg48@mail.ru, berdnik_lena@mail.ru

Показано, что 2-аллил-6-фенил-3(2H)-пиридазинон реагирует с иодом с образованием полииодида 2-иодметил-6-фенил-2,3-дигидрооксазоло[3,2-b]пиридазиния, а с бромом – с образованием 2-(2,3-дибромпропил)-6-фенил-3(2H)-пиридазинона.

Ключевые слова: 2-аллил-6-фенил-3(2*H*)-пиридазинон, 2-(2,3-дибромпропил)-6-фенил-3(2*H*)пиридазинон, полииодид 2-иодметил-6-фенил-2,3-дигидрооксазоло[3,2-*b*]пиридазиния, масс-спектр, галогенирование

Известно, что 1-аллил-2-пиридон [1], 1аллил-2-хинолон [2] и 2-аллил-1-изохинолон [3] реагирует с галогенами по схеме реакции галогенциклизации, а 1-аллилурацил реагирует с бромом с образованием продукта присоединения по двойной связи [4]. Сведения о галогенировании 2аллил-6-фенил-3(2H)-пиридазинона в литературе отсутствуют. Следует отметить, что производные 3(2H)-пиридазинона обладают высокой биологической активностью [5], поэтому синтез новых производных 3(2H)-пиридазинона является актуальной задачей.

В настоящей работе нами показано, что взаимодействие 6-фенил-3(2H)-пиридазинона (1) с бромистым аллилом в системах K_2CO_3 -ДМФА и K_2CO_3 -ацетон протекает с образованием 2-аллил-6-фенил-3(2H)-пиридазинона (2) (схема 1). Более высокий выход (85%) наблюдается в системе K_2CO_3 -ДМФА.

В работе [6] синтез соединения 2 осуществлен в две стадии. Вначале получают натриевое производное 3-пиридазона, а затем осуществляют реакцию его с аллилбромидом в ацетоне. Алкилирование соединения 1 бензилгалогенидом в среде K₂CO₃-ДМФА-H₂O осуществлено в работе [7].

Нами структура соединения 2 подтверждена данными ИК спектроскопии, ЯМР ¹Н и хроматомасс-спектрометрии. В ИК спектре соединения 2 имеется интенсивная полоса валентных колебаний карбонильной группы с максимумом при 1667 см⁻¹. В спектре ЯМР ¹Н соединения 2 имеются типичные для N-аллильной группы [1-4] сигналы протонов. В масс-спектре соединения 2 (рисунок) имеется пик молекулярного иона с m/z 212 (89 %) и интенсивные пики с m/z 197 (40 %), 158 (66 %) и 115 (100 %).

Подобно 1-аллил-2-пиридону [8], молекулярный ион соединения 2 при электронном ударе отщепляет метильный радикал и молекулу СО. Так, пик с m/z 197 обусловлен элиминированием



СН₃-радикала и образованием катиона 6-фенилоксазоло[3,2-*b*]пиридазиния. При элиминировании СО и ацетилена образуется катион-радикал 1метил-3-фенилпиразола (*m*/*z* 158), который распадается с выбросом метильного радикала и молекулы азота с образованием стабильного катиона 2-

фенилциклопропенилия (*m*/*z* 115). Основные процессы фрагментации 2-аллил-6-фенил-3(2*H*)-пиридазинона приведены на схеме 2.







Бром реагирует с соединением 2 в дихлорметане с образованием продукта присоединения по винильной группе, 2-(2,3-дибромпропил)-6-фенил-3(2H)-пиридазинона (3). В спектре ЯМР ¹Н соединения 3 химсдвиги протонов пиридазинового цикла сохраняются без изменений, что говорит об отсутствии циклизации. В отличие от бромирования, при иодировании соединения 2 в изопропиловом спирте образуется полииодид (смесь три- и пентаиодидов) 2-иодметил-6-фенил-2,3-дигидрооксазоло[3,2-b]пиридазиния (4). В спектре ЯМР ¹Н соединения 4 протоны пиридазинового цикла, по сравнению с протонами исходного соединения, значительно смещены в слабое поле, что обусловлено появлением положительного заряда на атоме азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры электронного удара сняты на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra фирмы Shimadzu при энергии ионизации 70 эВ. Спектры ЯМР ¹Н (ПМР) растворов веществ в ДМСО- d_6 получены на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц), внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС). ИК спектры записаны на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker «Tensor 27».

2-Аллил-6-фенил-3(2Н)-пиридазинон (2). Метод А. Смесь 0,207 г (1,5 ммоль) K₂CO₃, 6 мл ДМФА и 0,172 г (1 ммоль) 6-фенил-3(2Н)-пиридазинона* нагревают на водяной бане в течение 15 мин. Затем добавляют раствор 0,13 мл (1,5 ммоль) бромистого аллила в 1 мл ДМФА и нагревают на водяной бане в течение 4 ч. После охлаждения фильтруют, отгоняют в вакууме ДМФА. К остатку добавляют петролейный эфир, нагревают и отфильтровывают горячий раствор. При охлаждении выпадает масло. Выход 0,212 г (85 %). Найдено, %: С 73,62; Н 5,84; N 13,28. С₁₃Н₁₂N₂O. Вычислено, %: С 73,57; Н 5,70; N 13,20. Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, ДМСО-d₆), δ, м.д., (Ј, Гц): 4,77 (2Н; д; Ј = 4,8 Гц; NCH₂); 5,20 (2Н; м; =CH₂); 6,03 (1Н; м; CH=); 7,08 (1H; д; J = 7,6 Гц; H-4); 7,49 (3H; м; H-3', H-4', H-5'); 7,88 (2Н; д; J = 7,9 Гц; H-2', H-6'); 8,07 (1Н; д; J = 7,6 Гц; Н-5).

Метод В. Смесь 0,207 г (1,5 ммоль) K_2CO_3 , 6 мл ацетона и 0,172 г (1 ммоль) 6-фенил-3(2H)пиридазинона нагревают с обратным холодильником в течение 15 мин. Затем добавляют раствор 0,13 мл (1,5 ммоль) бромистого аллила в 1 мл ацетона и продолжают нагревание в течение 4 ч. После охлаждения фильтруют, отгоняют ацетон, остаток обрабатывают горячим петролейным эфиром и отфильтровывают. При охлаждении выпадает масло. Выход 0,178 г (71 %).

2-(2,3-Дибромпропил)-6-фенил-3(2Н)пиридазинон (3). В раствор 0,01 г (0,05 ммоль)

^{*6-}фенил-3(2*H*)-пиридазинон предоставлен д.х.н., профессором Колобовым А.В. (ЯГТУ), за что авторы выражают ему большую благодарность

2-аллил-6-фенил-3(2H)-пиридазинона в 2 мл CH_2Cl_2 при охлаждении приливают по каплям раствор 0,005 мл (0,1 ммоль) брома в 2 мл CH_2Cl_2 . Через сутки отгоняют растворитель, остаток – масло. Выход 0,025 г (93%). Найдено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; H 3,14; N 7,68. $C_{13}H_{12}Br_2N_2O$. Вычислено, %: C 41,62; (24; д; J = 7,6 Гц; H-2', H-6'); 8,10 (1H; д; J = 7,6 Гц; H-5).

Полииодид 2-иодметил-6-фенил-2,3-дигидрооксазоло[3,2-b]пиридазиния (4). Раствор 0,01 г (0,05 ммоль) 2-аллил-6-фенил-3(2H)-пиридазинона в 2 мл изопропилового спирта, приливают к раствору 0,038 г (0,15 ммоль) I₂ в 3 мл изопропилового спирта и оставляют на 24 часа. Выпадает масло. Раствор декантируют. Выход 0,045 г. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆), δ , м.д., (J, Гц): 3,82 (2H; м; CH₂I); 4,81 (1H; м; NC<u>H</u>H); 5,22 (1H; м; NCH<u>H</u>); 5,76 (1H; м; 2-H); 7,66 (3H; м; H-3', H-4', H-5'); 8,10 (2H; м; H-2', H-6'); 8,54 (1H; д; J = 8,8 Гц; H-8); 9,06 (1H; д; J = 8,8 Гц; H-7).

ЛИТЕРАТУРА

- Ким Д.Г., Алалыкина Н.П., Согрина Е.И. // Ж. орг. химии. 1985. Т. 21. С. 2022-2023;
 Kim D.G., Alalykina N.P., Sogrina E.I. // Zhurn. Org. Khimii. 1985. V. 21. Р. 2022-2023 (in Russian).
 Ким Л.Г., Брискок Н.Ц., Лыкасова Е.А. // Изв. вузов.
- Ким Д.Г., Брисюк Н.П., Лыкасова Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. Вып. 3. С. 120-121.;

Кафедра безопасности жизнедеятельности

Kim D.G., Brisyuk N.P., Lykasova E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. V. 34. 1991. N 3. P. 120-121 (in Russian).

 Ким Д.Г., Брисюк Н.П., Мухортов И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. Вып. 9. С. 110-112;

Kim D.G., Brisyuk N.P., Mukhortov I.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. V. 34. 1991. N 9. P. 110-112 (in Russian).

- Ким Д.Г., Шмыгарев В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. Т.40. 1997. Вып. 2. С. 18-20;
 Kim D.G., Shmygarev V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. V. 40. 1997. N 2. P. 18-20 (in Russian).
- 5. Дьедьсердьяр Э. HU 2130019; D'ed'serd'yar E. HU 2130019.
- Лапенко В.Л., Павлов Л.П., Шаталов Г.В. Практикум по синтезу полимеризационных мономеров и высокомолекулярных соединений. Воронеж.:Изд-во Воронежского у-та. 1983. 123 с.; Lapenko V.L., Pavlov L.P., Shatalov G.V. Workshop on the synthesis and polymerization of the monomers of ma-

the synthesis and polymerization of the monomers of macromolecular compounds. Voronezh.: Izd-vo Voronezhskogo Un-ta. 1983. 123 p (in Russian).

- Колобов А.В., Панфилов С.Т., Хохлев А.Л., Борисов П.В., Красовская Г.Г., Смирнов А.А., Шарова А.И., кофанов Е.Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2006. Т. 49. Вып. 3. С. 24-28;
 Kolobov A.V., Panfilov S.T., Khokhlev A.L., Borisov P.V., Krasovskaya G.G., Smirnov A.A., Sharova A.I., Kofanov E.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.
- Текhnol. 2006. V. 49. N 3. Р. 24-28 (in Russian).
 8. Ким Д.Г., Бердникова Е.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2012. Вып. 9. № 24 (283). С. 13-17;
 Кіт D.G., Berdnikova E.V. // Vestnik SUSU. Ser. Khimya. 2012. V. 9. N 24 (283). Р. 13-17 (in Russian).

Т.Р. Просочкина, Р.Г. Шестакова, К.Г. Кичатов, Е.А. Кантор

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРИРОВАНИЯ 3,6-БИС(4-БУТИЛФЕНИЛ)ПИРИДАЗИНА

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

Проведено компьютерное моделирование строения 3,6-бис(4-бутилфенил)пиридазина и выявлена возможность формирования димеров стэкинг-, плоскостной и терминальной конфигураций. Проведена оценка относительной вероятности различных конфигураций исследуемых димеров и рассчитана величина поступательной жесткости молекул в димерах, которая сопоставлена с проявляемыми жидкокристаллическими свойствами.

Ключевые слова: мезофаза, структурирование, компьютерное моделирование, межмолекулярные взаимодействия, димеры, квантовая химия, поступательная жесткость

ВВЕДЕНИЕ

Актуальным направлением изучения термотропных жидких кристаллов является теоретическая интерпретация мезоморфизма с использованием информации о структурировании молекул в жидких кристаллах, сочетающем разные типы молекулярного порядка: конформационного, ориентационного, позиционного [1,2]. Известно, что подходы, связанные с компьютерным моделированием жидких кристаллов - методы молекулярной механики и динамики, Монте-Карло, атоматомных потенциалов, квантово-химические полуэмпирические и неэмпирические, теории возмущений позволяют исследовать структуру молекул и димеров, выявить роль межмолекулярных взаимодействий в веществе, изучить молекулярную упорядоченность, влияющую на тип мезофазы, и, на основе этого, осуществлять прогноз мезоморфных свойств.

Широко распространенным классом мезоморфных соединений являются трехкольчатые алкилзамещенные жидкие кристаллы, структурные аналоги 1,4-терфенила, в которых центральное бензольное кольцо заменено на азотсодержащий фрагмент – пиразин, пиридазин, пиримидин и тетразин [3,4]. Гетероатомы азота могут участвовать в межмолекулярных взаимодействиях и оказывать влияние на структурирование жидкого кристалла, молекулярную подвижность и ориентационный порядок в мезофазе, ее тип и температуры фазовых переходов [1,3]. Данные о закономерностях связи структуры этих соединений с жидкокристаллическими свойствами весьма ограничены. В то же время в работах [5,6] показано, что тип мезофазы в некоторых жидких кристаллах может обусловливаться наличием степени поступательной свободы вдоль длинной оси молекулы жидкого кристалла, количественной мерой которой является коэффициент поступательной жесткости, определенный с использованием квантовохимических методов исследования. Поступательная жесткость оценивается на основании расчета величин энергии межмолекулярного взаимодействия молекул в димерах различных конфигураций и вероятности каждой конфигурации [6-8].

Нами указанный подход применен к исследованию структурирования 3,6-бис(4-бутилфенил)пиридазина (1):



Для соединения **1** характерны следующие фазовые переходы: температура плавления с переходом в смектическую фазу T_s =480 K, температура перехода в нематическую фазу T_N =486 K и температура перехода в изотропную жидкость T_I =493 K [4].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Полная оптимизация геометрии молекул выполнена методами RHF/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p) и B3LYP/6-31G(d,p) (PC GAMESS v.7.1.F) [9]. Адекватность результатов расчета этими методами данным эксперимента PCA установлена с использованием статистического анализа [10,11].

Конформационный анализ молекулы 1 выполнен следующим образом: для того, чтобы упростить расчеты, сначала проведен поиск стационарных точек (локальных и глобальных минимумов и переходных состояний (ПС)) на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) незамещенного соединения—3,6-бифенилпиридазина (2), затем полученные данные использованы для моделирования замещенного соединения 1. Значения полной энергии в стационарных точках определены методами RHF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) и MP2/6-31G(d,p).

Энергия межмолекулярного взаимодействия рассчитана для равновесных геометрических конфигураций димеров молекул **1**, находящихся в разных слоях (St) и в одном слое (Pl и T) жидкого кристалла (рис. 1), аналогично методике, приведенной в работе [7]. Расстояния между молекулами в димере фиксировались только в качестве начального приближения; при расчете эти расстояния варьировались. Выбор начальных межмолекулярных расстояний обусловлен необходимостью исключения возможности Ван-дер-Ваальсовых контактов. Например, для St-конфигурации задано расстояние 6Å, что больше суммы Вандер-Ваальсовых радиусов соответствующих атомов. Для того, чтобы выполнить сканирование, когда одна молекула фиксируется, а другая смещается относительно длинной оси молекулы и сформировать Z-матрицу для расчета, в структуру молекул введены псевдоатомы, близкие к центру масс молекул и расположенные в геометрических центрах соответствующих гетероциклических фрагментов. Один из этих атомов выбран в качестве начала координат (рис. 1).



Рис. 1. Геометрические St-, Pl- и Т-конфигурации димеров молекулы 1 для задания на расчет Fig. 1. Geometric St-, Pl- and T-configuration of dimers of molecule 1 for the calculation start

В процессе оптимизации сначала определялось оптимальное расстояние между молекулами при фиксации углов поворота молекул вокруг оси, проходящей через геометрические центры гетероциклических фрагментов. Все остальные параметры, в том числе и другие торсионные углы, не фиксировались. Далее при расчете смещений молекул друг относительно друга в димере, фиксировались найденное на предыдущем шаге межмолекулярное расстояние и угол поворота молекул вокруг оси, проходящей через геометрические центры гетероциклических фрагментов. При определении изменения относительной вероятности конфигураций димеров, связанной со смещением молекулы вдоль ее длинной оси (ось Х), одна молекула димера в рассчитанной конфигурации фиксируется, другая молекула смещается относительно первой вдоль этой оси с шагом 0,5 Å. Другие структурные параметры не фиксируются и изменяются в процессе оптимизации.

Полученные величины энергии межмолекулярного взаимодействия использованы в качестве исходных данных при расчете относительной частоты встречаемости данной конфигурации димера с энергией взаимодействия $E_{\rm B3} = \varepsilon_i$ по отношению ко всем возможным конфигурациям димеров по формуле Максвелла-Больцмана:

$$P = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)},$$

где P – относительная вероятность образования данной конфигурации, $\beta = 1/kT$, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ε_i – энергия *i*-конфигурации относительно минимального значения энергии, полученного для того ряда конфигурации, для которого рассчитывается распределение вероятностей.

Возможность свободного смещения молекул в димере относительно друг друга, оценена следующим образом: наиболее вероятная (равновесная) конфигурация (математическое ожидание величины смещения) рассчитывается как первый начальный статистический момент [12]:

$$M_{1} = \frac{\int_{X_{0}}^{X_{k}} X \cdot P(X) \cdot dX}{\int_{X_{0}}^{X_{k}} P(X) \cdot dX}$$

где M_1 – первый начальный статистический момент; X – величина смещения молекул в димере относительно друг друга вдоль длинной оси молекулы; P(X) – вероятность образования данной конфигурации димера.

Дисперсия смещений рассчитывается как второй центральный статистический момент:



Величина, обратная μ_2 , характеризует поступательную жесткость системы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

При компьютерном моделировании молекулы **1** рассмотрен вариант анти-конформации бутильного радикала, поскольку в кристаллической фазе предпочтительной конформацией углеводородных цепей является трансоидная, с расположением регулярной цепи в одной плоскости. При плавлении появляются другие конформации, однако, если число углеродных атомов еще сравнительно невелико, зигзагообразная конформация преобладает и в жидком состоянии [13].

Квантово-химические расчеты молекул 1 и 2 показывают, что введение терминального бутильного заместителя в молекулу не оказывает существенного влияния на величины длин связей и валентных углов пиридазинового фрагмента: длины связей в бензольных кольцах изменяются на величину, не превышающую 0,01 Å, а валентные углы — 1,5°. Конформеры, для которых величины торсионных углов между плоскостью бензольного кольца и плоскостью терминального заместителя С9-С10-С19-Н37 и С15-С16-С23-H46 равны ±90°, являются более устойчивыми. Таким образом, начальную конформацию молекулы 1 в димерах необходимо задавать так, чтобы величина торсионного угла между плоскостью бензольного кольца и плоскостью терминального заместителя составляла ±90°. Максимальный энергетический барьер вращения вокруг связи C10-C19 (C16-C23), соединяющей бензольное кольцо и алкильный заместитель, составляет 6,9 (B3LYP/6-31G(d,p)) ÷10,2 (RHF/6-31G(d,p)) кДж/моль.

На ППЭ фиксируются глобальные минимумы при значениях торсионных углов N1-C6-C7-C12 и N2-C3-C13-C17 равных ±22°, поскольку отталкивание между атомами водорода в оположении колец Н27 и Н29, Н28 и Н33 приводит к выводу бензольных колец из плоскости, в которой находится гетероциклический фрагмент. Для бензольных колец в интервале углов от -22° до 22° характерно существование энергетически равновероятных конформеров (величина барьера внутреннего вращения не превышает 1,5 кДж/моль), в то время как поворот этих колец в интервале углов от -158° до -22° и от 22° до 158° заторможен и проходит через переходное состояние (седловая точка первого порядка, в которой Гессиан имеет только одно отрицательное собственное значение) с углом ±90°. Величина барьера внутреннего вращения ∆Е≠0 при T=0 К составляет 18,8 (RHF/6-31G(d,p))÷19,7 (B3LYP/6-31G(d,p)) кДж/моль (табл. 1).

Таблица 1

Барьеры вращения молекулы 1 вокруг связи С6-С7 (С3-С13), кДж/моль

Table 1. The rotation barriers of molecule 1 around C6-C7 (C3-C13) bond, kJ mol⁻¹

Метод	ΔE≠0	∆H≠298	∆G≠298	∆H≠500	∆G≠500
RHF/6-	18,8	15.8	16,8	12,5	14,2
3IG(d,p)	,	,	,	,	,
31G(d.p)	19,7	17,2	21,8	14,1	18,5
MP2/6-	18.0	16.8	20.6	157	10.1
31G(d,p)	10,9	10,8	20,0	13,7	19,1

В результате термохимического расчета определены величины барьеров внутреннего вращения ΔH^{\pm}_{298} , ΔG^{\pm}_{298} (при T=298 K) и ΔH^{\pm}_{500} , ΔG^{\pm}_{500} (при T=500 K) показано, что в температурном интервале 0÷500 K изменение этой величины не превышает 4,6 кДж/моль (табл.1). Полученные результаты можно применять при анализе свойств исследуемого жидкого кристалла при температурах фазовых переходов, поскольку эти температуры входят в указанный интервал.

Нематический характер жидкого кристалла часто обусловливается наличием возможности поступательного перемещения вдоль длинных осей молекул [7-8]. Поэтому нами выполнен анализ влияния смещений молекул 1 в димере на величину относительной конфигурационной вероятности при температурах Т=300 К (кристаллическая фаза), T=445 К (кристаллическая фаза) и T=500 К (изотропная жидкость). Указанные температуры отличаются от температур фазовых переходов соединения 1, однако это сделано с целью последующего сравнения влияния величины поступательной жесткости молекул в димерах азотсодержащих гетероциклических соединений, отличающихся природой центрального фрагмента, на жидкокристаллические свойства [11,14,15].

Терминальные взаимодействия в димерах, как показывает расчет, являются значительно более слабыми, по сравнению с St- и Pl- взаимодействиями (P=3÷5%). Удаление молекул друг от друга вдоль оси X не приводит к изменению вероятности конфигурации. Таким образом, молекулы 1 вдоль оси X обладают свободным перемещением.



Рис. 2. Изменение вероятности Р (%), связанное с перемещением вдоль оси Х (ΔХ, Å) для St-взаимодействий димеров молекулы 1 (◆- 300K, ■ - 445K, ▲ - 500K)
Fig. 2. Changing the probability P (%) connected with translation

along X(Δ X, Å) axis for St-interraction of molecule **1** dimers (\leftarrow 300K, \blacksquare – 445K, \blacktriangle – 500K)

Анализ влияния смещений молекул 1 в димере вдоль длинных осей молекул на величину относительной конфигурационной вероятности при различных температурах выявил, что для всех исследуемых температур наблюдается преимущество определенной конфигурации, соответствующее минимуму энергии, снижающееся с ростом температуры (рис. 2, 3). Найдены равновесные конфигурации M_1 молекул в димерах, находящиеся в диапазоне перемещений 0,3-1,6Å (табл. 2).

Таблица 2

Рассчитанные положения равновесия и жесткости димеров молекулы 1

 Table 2. Calculated positions of equilibrium and rigidities of dimers of molecule 1

тк		St	Pl		
т, к	M_l , Å	$1/\mu_2, Å^{-2}$	$M_{l}, Å$	$1/\mu_2, \text{\AA}^{-2}$	
300	1,0	0,18	0,3	0,18	
445	1,4	0,17	0,5	0,16	
500	1,6	0,08	0,9	0,05	



Рис. 3. Изменение вероятности Р (%), связанное с перемещением вдоль оси Х (ΔХ, Å) для Pl-взаимодействий для димеров молекулы 1 (♦ 300К, ■ 445К, ▲ 500К)

Fig. 3. Changing the probability P (%) connected with translation along X (Δ X, Å) axis for Pl-interactions for molecule 1 dimers (\blacklozenge 300K, \blacksquare 445K, \blacktriangle 500K)

Для St- и Pl-взаимодействий димеров молекул 1 при T=300÷445 К характерна достаточно высокая жесткость 1/µ₂=0,16÷0,18Å⁻² (табл. 2). Это может приводить к отсутствию жидкокристаллической фазы в этом интервале температур. Действительно, соединение 1 при этих температурах находится в кристаллическом состоянии. В интервале температур T=445 К ÷500 К наблюдается резкое снижение величины жесткости ло $1/\mu_2 = 0.05 \div 0.08 \text{Å}^{-2}$, что может свидетельствовать о том, что молекулы приобретают достаточную свободу, чтобы скользить относительно длинной оси и возможно проявление жидкокристаллических свойств. Действительно, согласно экспериментальным данным [4], в этом интервале температур соединение 1 проявляет смектические и нематические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в димерах 3,6-бис(4-бутилфенил)пиридазина, скольжение одной молекулы относительно другой энергетически дозволено в узком диапазоне расстояний, обеспечивающем сохранение ориентации молекул в мезофазе. Установлено, что величина высокой жесткости молекул в st- и plконфигурациях димеров приводит к отсутствию жидкокристаллических свойств при температурах $300\div445$ k, а снижение величины жесткости в интервале температур t = $445\div500$ k способствует проявлению жидкокристаллических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

 Аверьянов Е.М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2004. 469 с.;

Aver'yanov, E.M. Steric effects of substitutes and mesomorphism. Novosibirsk: Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk. 2004. 469 p. (in Russian).

 Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука. 1981. 288 с.;
 Amerik, Yu.B., Krentsel' B.A. Chemistry of Liquid Crys-

tals and Mesomorphic Polymeric Systems. M.: Nauka. 1981. 288 p. (in Russian). **Титов В.В., Ковшев Е.И., Карамышева Л.А.** // ХГС.

- 1975. T. 10. C. 1364-1367; **Titov V.V., Kovshev E.I., Karamysheva L.A.** // Khim. Geterotsikl. Soedinin. 1975. V. 10. P. 1364-1367 (in Russian).
- Demus D., Demus H., Zaschke H. Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig. VEB Deutscher Verlad Grundstoffindustrie. 1976. P. 360.
- Оджха Д.П., Писипати В.Г.К.М. // ЖФХ. 2005. Т. 79. N 4. C. 600-605;
 Odzhkha D.P., Pisipati V.G.K.M. // Zhurn. Phyz. Khim. 2005. V. 79. N. 4, P. 600-605 (in Russian).
- 6. **Ojha D.P.** // J. Struct. Chem. 2006. V. 47. N 3. P. 443-448.
- Ojha D.P. // Z. Naturforsch.(a). 2002. Bd. 57. S. P. 194-198.
- Ojha D.P., Pisipati V.G.K.M. // Z. Naturforsch. 2002. V. 57a. P. 977-981.
- Granovsky A.A. PC GAMESS / Firefly version 7.1. F. www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
- Кичатов К.Г., Шестакова Р.Г., Просочкина Т.Р., Кантор Е.А., Кантор О.Г. // Баш. хим. Ж. 2010. Т. 17. N 1. С. 23-27;

Кафедра нефтехимии и химической технологии, кафедра физики

Kichatov K.G., Shestakova R.G., Prosochkina T.R., Kantor E.A., Kantor O.G. // Bash. Khim. Zhurn. 2010. V. 17. N. 1. P. 23-27 (in Russian).

11. Просочкина Т.Р., Шестакова Р.Г., Кантор Е.А., Кичатов К.Г. // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81. № 11. С. 1910-1916;

Prosochkina T.R., Shestakova R.G., Kantor E.A., Kichatov K.G. // Russian Journal of General Chemistry. 2011. V. 81. N 11. P. 2362–2368.

 Гмурман В.Е. Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистике: Учеб. пособие. 11-е изд. перераб. М.: Высшее образование. 2006. 394с;

Gmurman, V.E. Guidance for Solving Tasks on the Probability Theory and Mathematic Statistics: Tutorial. M.: Vysshee Obrazovanie. 2006. 11 ed. 394 p. (in Russian).

- Clark C.J., Adam C.J., Cleaver C. J., Crain J. // Liq. Cryst. 1997. V. 22. P. 477-482.
- Просочкина Т.Р., Шестакова Р.Г., Кантор Е.А., Кичатов К.Г. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Т. 40. Вып. 2. С. 60-67;
 Prosochkina T.R., Shestakova R.G., Kantor E.A., Kichatov K.G. // Liquid crystals and their applications. 2012. V. 40. N 2. P. 60-67 (in Russian).
- Просочкина Т.Р., Шестакова Р.Г., Кантор Е.А., Кичатов К.Г. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Т. 39. Вып.1. С. 73-81;
 Prosochkina T.R., Shestakova R.G., Kantor E.A., Kichatov K.G. // Liquid crystals and their applications. 2012. V. 39. N 1. P. 73-81 (in Russian).

В.С. Гасанов, А.А. Махмудова, Г.В. Бабаева, К.О. Искендерова, С.Н. Кахраманова СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ 1-ЭТИЛТИОМЕТИЛ-2-АРИЛОКСИЭТИЛ-N-АРИЛ-КАРБАМАТОВ И ТИОКАРБАМАТОВ

(Азербайджанский государственный педагогический университет) e-mail: iradam@rambler.ru

Действием 3-хлор-1-этилтиопропан-2-ола на замещенные фенолы, а также взаимодействием 1-хлор-3-арилоксипропан-2-олов с этан-1-тиолом в щелочной среде синтезированы 1-этилтио-3-арилоксипропан-2-олы. Последние при конденсации с ароматическими изоцианатами и изотиоцианатами образуют 1-(этилтиометил)-2-(арилокси)- этил-N-арилкарбаматы и тиокарбаматы, которые испытаны в качестве присадки к смазочным маслам.

Ключевые слова: 3-хлор-1-этилтиопропан-2-ол, карбаминовая кислота, тиокарбаминовая кислота, серосодержащие органические соединения, азотсодержащие органические соединения

В качестве присадок к смазочным маслам широкое применение нашли различные серо- и азотсодержащие органические соединения [1,2]. Производные карбаминовой- и тиокарбаминовой кислоты, содержащие атомы серы, в этом качестве практически не изучены.

Продолжая ранее начатые исследования [3–6], мы синтезировали 1-этилтио-3-арилоксипропан-2-олы (I–VIII) и отвечающие им 1-(этилтиометил)-2-(арилокси) этил-N-арилкарбаматы и тиокарбаматы (IX–XXXVI), а также испытали соединения (IX–XXXVI) в качестве присадок к смазочным маслам.

Соединения (I-VIII) (табл.1) были синте-

зированы с выходом 80–85% действием 3-хлор-1этилтиопропан-2-ола на замещенные фенолы в щелочной среде [7], а также взаимодействием 1хлор-3-арилоксипропан-2-олов с этан-1-тиолом в щелочной среде [8]:

RC₆H₄OCH₂CH(OH)CH₂C1+C₂H₅SH →

$$\rightarrow RC_{6}H_{4}OCH_{2}CH(OH)CH_{2}S_{2}C_{2}H_{5}+NaCl+H_{2}O$$
(I-VIII)

Физико-химические показатели соединений (I–VIII), синтезированных двумя независимыми путями, были идентичны.

Таблица 1

Выходы, константы и данные элементного анализа 1-этилтио-3-арилоксипропан-2-олов (I–VIII) RC₆H₄OCH₂CH(OH)CH₂SCH₂H₅

Table 1. Yields, constants, and the elemental analysis results of 1-ethylthio-3-aryloxypropane-2-toles(I–VIII) RC₄H₄OCH₂CH(OH)CH₂SCH₂H₅

№ 1нений		од, %	Т _{кип} ,°С	• 20	20	MF	RD	Ha	йдено	, %	-	Вычислено, %		
едь	R	bIX	(мм рт.ст)	d_{4}^{20}	$n_{\rm D}^{20}$	найде-	вычис-	C	н	Hσ	Формула	C	н	Hσ
co		щ				но	лено	Û	11	115		C	11	115
Ι	Н	81	149-150(3)	1,1126	1,5508	60,86	60,87	62,16	7,50		$C_{11}H_{16}SO_2$	62,23	7,59	_
II	o-CH ₃	80	150-152(1)	1,0898	1,5448	65,64	65,51	63,53	7,95		$C_{12}H_{18}SO_2$	63,68	8,01	14,16
III	m-CH ₃	79	138-139(1)	1,0912	1,5454	65,61	65,51	63,49	7,93		$C_{12}H_{18}SO_2$	63,68	8,01	14,16
IV	n-CH ₃	80	147-148(1)	1,0886	1,5448	65,71	65,51	63,51	7,91		$C_{12}H_{18}SO_2$	63,68	8,01	_
V	o-Cl	77	155-156(10)	1,930	1,5522	66,11	65,69	53,38	6,00	14,21	$C_{11}H_{15}ClSO_2$	53,54	6,12	14,36
VI	o-Br	76	182-183(1)	1,4024	1,5760	68,71	68,55	45,20	5,00	27,17	$C_{11}H_{15}BrSO_2$	45,36	5,16	27,43
VII	n-Cl	75	158-159(10)	1,2044	1,5542	65,68	65,69	53,41	6,01	14,28	$C_{11}H_{15}\overline{\text{ClSO}_2}$	53,54	6,12	14,36
VIII	n-Br	75	184-185(1)	1,4200	1,5778	68,03	68,55	45,17	5,08	27,22	$C_{11}H_{15}BrSO_2$	45,36	5,19	27,43

Вещества (I–VIII) – бесцветные, обладающие характерным запахом жидкости степенью чистоты 99.7–99.8 % (определено методом ГЖХ). В их ИК спектрах наблюдаются широкие полосы поглощения в области 3400–3440 см⁻¹, характерные для гидроксильных групп. Действием на полученные спирты (I–VIII) ароматических изоцианатов и изотиоцианатов были синтезированы соответствующие карбаматы (IX–XXXII) (табл. 2) и тиокарбаматы (XXXIII-XXXVI) (табл. 3) [9-12]:



Таблица 2

Выходы, константы и данные элементного анализа 1-(этилтиометил)-2-(арилокси)этил-N-арилкарбаматов (IX–XXXXII)

Table 2. Yields, constants, and the elemental analysis results of 1-(ethylthiomethyl)-2-(aryloxy)-ethyl-N-
arylkarbamats (IX–XXXXII)

N⁰	р	D/	Deres = 0/	т 0с	Найдено, %		Ф а т анта	Вычислено, %	
соединений	ĸ	K'	выход, %	1 пл, С	Ν	S	Формула	Ν	S
IX	Н	Н	70	78–79	4.16	9.60	C ₁₈ H ₂₁ NSO ₃	4.22	9.67
Х	o-CH ₃	Н	69	68-69	3.97	9.19	C ₁₉ H ₂₃ NSO ₃	4.05	9.28
XI	m-CH ₃	Н	68	73-74	3.96	9.21	$C_{19}H_{23}NSO_3$	4.05	9.28
XII	n-CH ₃	Н	66	75-76	3.98	9.18	$C_{19}H_{23}NSO_3$	4.05	9.28
XIII	o-Cl	Н	64	83-84	3.71	8.80	C ₁₈ H ₂₀ ClNSO ₃	3.82	8.76
XIV	o-Br	Н	60	108-109	3.30	7.71	C ₁₈ H ₂₀ BrNSO ₃	3.41	7.81
XV	n-Cl	Н	64	85-86	3.82	8.75	C ₁₈ H ₂₀ ClNSO ₃	3.71	8.66
XVI	n-Br	Н	61	108-109	3.31	7.73	C ₁₈ H ₂₀ BrNSO ₃	3.41	7.81
XVII	Н	o-CH ₃	68	95-96	3.98	9.21	C ₁₉ H ₂₃ NSO ₃	4.05	9.28
XVIII	o-CH ₃	o-CH ₃	65	83-84	3.81	8.80	$C_{20}H_{25}NSO_3$	3.89	8.91
XIX	m-CH ₃	o-CH ₃	62	88-89	3.80	8.79	$C_{20}H_{25}NSO_3$	3.89	8.91
XX	n-CH ₃	o-CH ₃	65	91-92	379	8.78	$C_{20}H_{25}NSO_3$	3.89	8.91
XXI	o-Cl	o-CH ₃	62	86-87	3.59	8.39	C ₁₉ H ₂₂ ClNSO ₃	3.68	8.45
XXII	o-Br	o-CH ₃	64	110-111	3.20	7.39	C ₁₉ H ₂₂ BrNSO ₃	3.30	7.55
XXIII	n-Cl	o-CH ₃	64	88-89	3.60	8.33	C ₁₉ H ₂₂ ClNSO ₃	3.68	8.45
XXIV	n-Br	o-CH ₃	60	110-111	3.17	7.40	C ₁₉ H ₂₂ BrNSO ₃	3.30	7.55
XXV	Н	m-CH ₃	62	90-91	4.00	9.19	C ₁₉ H ₂₃ NSO ₃	4.05	9.28
XXVI	o-CH ₃	m-CH ₃	63	78-79	3.77	8.77	$C_{20}H_{25}NSO_3$	3.89	8.91
XXVII	m-CH ₃	m-CH ₃	62	83-84	3.78	8.76	$C_{20}H_{25}NSO_3$	3.89	8.91
XXVIII	n-CH ₃	m-CH ₃	65	86-87	3.80	8.79	$C_{20}H_{25}NSO_3$	3.89	8.91
XXIX	o-Cl	m-CH ₃	63	82-82	3.52	8.38	C ₁₉ H ₂₂ ClNSO ₃	3.68	8.45
XXX	o-Br	m-CH ₃	62	106-107	3.14	7.40	C ₁₉ H ₂₂ BrNSO ₃	3.30	7.55
XXXI	n-Cl	m-CH ₃	63	85-86	3.58	8.40	C ₁₉ H ₂₂ ClNSO ₃	3.68	8.45
XXXII	n-Br	m-CH ₃	62	105-106	3.21	7.41	C ₁₀ H ₂₂ BrNSO ₃	3.30	7.55

Карбаматы (IX–XXXII) – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в ацетоне и хлороформе. Тиокарбаматы (XXXIII– XXXXVI) – желтоватые кристаллические вещества, растворимые в хлороформе. В ИК спектрах соединений (IX-XXXVI) отсутствуют полосы поглощения в области 2250–2390, 1990–2140 и 3400–3440 см⁻¹, характерные для изоцианатной, изотиоцианатной и гидроксильных групп, но имеется поглощение в области 1710–1725, 1480–1500 и 3270–3300 см⁻¹, характеризующее наличие карбаматной, тиокарбаматной и NH-группировок соответственно [13-14]. Синтезированные карбаматы (IX–XXXII) и тиокарбаматы (XXXIII–XXXXVI) были испытаны в качестве противокоррозионных присадок к смазочному маслу М-11. Полученные данные сопоставлены с данными присадки ИНХП-21 (бариевой солью диалкилкарилдитиофосфорной кислоты).

Вещества (IX–XXXVI) обладают хорошими противокоррозионными свойствами, снижая коррозию при применении масла М-11 от 180–200 до 0–20 г/м, причем тиокарбаматы (XXXIII–XXXXVI) характеризуются более высокими противокоррозионными свойствами, чем карбаматы (IX–XXXII). Так, например, для соединений (XXXIII–XXXVI) и (XXXXI–XXXXIV) оптимальная концентрация, обеспечивающая коррозию ниже 4 г/м² при применении масла М-11, равна 0.5%, тогда как указанные значения коррозии достигаются добавкой соединений (IX–XII, XVII– ХХ, ХХV–ХХVIII) в количестве 2%. По своей эффективности в качестве противокоррозионных присадок синтезированные карбаматы (IX–XII, XVII–XX, XXV–XXVIII) не уступают, а тиокарбаматы (XXXIII–XXXVI, XXXXI–XXXXIV) несколько превосходят присадку ИНХП-21.

Таблица З

Выходы, константы и данные элементного анализа 1-(этилтиометил)-2-(арилокси)этил-N-арилкарбаматов (XXXIII–XXXXVI)

Table 3. Yields, constants, and the elemental analysis results of 1-(ethylthiomethyl)-2-(aryloxy)-ethyl-N-arylkarbamats (XXXIII–XXXXVI)

N⁰	D	D/	Выход,	T OC	Найде	ено, %	Domain	Вычислено, %		
соединений	к	ĸ	%	1 _{пл} , С	Ν	S	Формула	Ν	S	
XXXIIII	Н	Н	68	144-145	3.96	18.38	$C_{18}H_{21}NS_2O_2$	4.22	9.67	
XXXIV	o-CH ₃	Н	66	135-136	3.78	17.65	$C_{19}H_{23}NS_2O_2$	4.05	9.28	
XXXV	m-CH ₃	Н	65	139-140	3.77	17.66	$C_{19}H_{23}NS_2O_2$	4.05	9.28	
XXXVI	n-CH ₃	Н	66	141-142	3.76	17.64	$C_{19}H_{23}NS_2O_2$	4.05	9.28	
XXXVII	o-Cl	Н	64	153-154	3.52	16.69	C ₁₈ H ₂₀ ClNS ₂ O	3.82	8.76	
XXXVIII	o-Br	Н	63	174-175	3.18	15.00	$C_{18}H_{20}BrNS_2O_2$	3.41	7.81	
XXXIX	n-Cl	Н	64	156-157	3.51	16.69	$C_{18}H_{20}CINS_2O_2$	3.71	8.66	
XXXX	n-Br	Н	62	179-180	3.17	14.96	$C_{18}H_{20}BrNS_2O_2$	3.41	7.81	
XXXXI	Н	o-CH ₃	67	150-151	3.81	17.62	$C_{19}H_{23}NS_2O_2$	4.05	9.28	
XXXXII	o-CH ₃	o-CH ₃	66	141-142	3.63	16.98	$C_{20}H_{25}NS_2O_2$	3.89	8.91	
XXXXIII	m-CH ₃	o-CH ₃	68	143-144	3.62	16.97	$C_{20}H_{25}NS_2O_2$	3.89	8.91	
XXXXIV	n-CH ₃	o-CH ₃	70	146-147	3.60	16.99	$C_{20}H_{25}NS_2O_2$	3.89	8.91	
XXXXV	o-Cl	o-CH ₃	65	160-161	3.41	16.08	$C_{19}H_{22}CINS_2O_2$	3.68	8.45	
XXXXVI	o-Br	o-CH ₃	64	177-178	3.03	14.44	$C_{19}H_{22}BrNS_2O_2$	3.30	7.55	

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры измеряли на спектрометре UR-20 в тонком слое и вазелиновом масле.

Анализ методом ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с пламенно- ионизационным детектором, длина колонок 3 м, неподвижная фаза – силиконовое масло, адсорбент – Celitte-545, температура колонки 190°С, температура испарителя 260°С, газ-носитель – гелий, скорость газаносителя 25 мл/мин.

Влияние соединений (IX–XXXXVI) на противокоррозионные свойства масла М-11 изучали, применяя растворы веществ (IX–XXXXVI) в масле М-11 в концентрации 0.5–2 мас. %. Противокоррозионные свойства определяли на аппарате ДК-НАМИ при 140°С в течение 25 ч (ГОСТ 20502-75).

1-Этилтио-3-феноксипропан-2-ол (I) (табл. 1).

К смеси 9.41 г фенола и 10 г 40%-ного водного раствора NaOH при 75–80°С и энергичном перемешивании по каплям прибавляли 15.46 г 3-хлор-1-этилтиопропан-2-ола, затем смесь перемешивали 3–4 ч при той же температуре. Смесь охлаждали, разбавляли бензолом, промывали 5%ным водным раствором щелочи, потом водой до нейтральной реакции, сушили безводным Na₂SO₄. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме. К смеси 6,21 г этан-1-тиола 10 г 40%-ного водного раствора NaOH при 75–80° С и энергичном перемешивании по каплям прибавляли 18,65 г 1-хлор-3-феноксипропан-2-ола, потом смесь перемешивали 3–4 ч при той же температуре. Затем охлаждали, разбавляли бензолом, промывали 5%ным водным раствором щелочи, потом водой до нейтральной реакции, сушили безводным Na₂SO₄. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме.

Аналогично синтезировали соединения (II-VIII).

1-(Этилтиометил)-2-(фенокси)этил-N-фенилкарбамат (IX) (табл. 2). К смеси 2.12 г соединения (I) и 20 мл безводного бензола при 80–85 °С по каплям добавляли 1.78 г фенилизоцианата, растворенного в 15 мл безводного бензола. Смесь перемешивали еще 5–6 ч, охлаждали, отгоняли 2/3 бензола и прибавляли 20 мл безводного гексана. Выпадали бесцветные кристаллы, которые отделяли и перекристаллизовывали из смеси гексан – бензол, 3:1.

Аналогично синтезировали и очищали соединения (X–XXXII).

1-(Этилтиометил)-2-(фенокси)этил-N-фенил тиокарбамат (XXXIII) (табл.3). К смеси 2.12 г соединения (I), 20 мл безводного бензола и 1.5 г свежеперегнанного триэтиламина по каплям добавляли 2.02 г фенилизотиоцианата, растворенного в 20 мл безводного бензола. Затем смесь перемешивали еще 9–10 ч, охлаждали, отгоняли 2/3 бензола, прибавляли 20 мл безводного гексана и выдерживали 20–24 ч. Выпавшие кристаллы отделяли, неоднократно промывали бензолом и перекристаллизовывали из гексана.

Аналогично синтезировали и очищали соединения (XXXIV–XXXXVI).

ЛИТЕРАТУРА

- Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия. 1985. С. 45; Kuliyev A.M. Chemistry and technology of additives to oils and fuels. М.: Khimiya. 1985. Р. 45 (in Russian).
 Виноградова И.Э. Противоизносные присадки к мас-
- лам. М.: Химия. 1972. С. 120; Vinogradova I.E. Antiwear additives to oils. М.: Khimiya. 1972. P. 120 (in Russian).
- Алекперов Р.К., Гусейнов И.И., Ахмедов Ш.Т., Гасанов В.С. // ЖОрХ. 1976. Т. 12. Вып. 10. С. 2071; Alekperov R.K., Guseiynov I.I., Akhmedov Sh.T., Gasanov V.S. // Zhur. Org.Khim. 1976. V. 12. N 10. P. 2071 (in Russian).
- Алекперов Р.К., Гусейнов И.И., Гасанов В.С. // ЖОрХ. 1977. Т. 13. Вып. 4. С. 2311;
 Alekperov R.K., Guseiynov I.I., Gasanov V.S. // Zhurn.Org.Khim. 1977. V. 13. N 4. P. 2311 (in Russian).
- Гасанов В.С, Алекперов Р.К., Рагимова Ш.Ш. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. Вып. 10. С. 2158; Gasanov V.S., Alekperov R.K., Ragimova Sh.Sh. // Zhurn.Org.Khim. 1984. V. 20. N 10. P. 2158 (in Russian).
- Гасанов В.С, Алекперов Р.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 4. С. 17; Gasanov V.S., Alekperov R.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 4. P. 17 (in Russian).

- Кулиев А.М., Ахмедов Ш.Т., Алекперов Р.К. // Уч. Зап. Азерб. гос. ун-та. Сер. хим. 1964. № 1. С. 45; Kuliyev A.M., Akhmedov Sh.T., Alekperov R.K. // Uch. Zap. Azerb. Gos. univers. Ser. khimiya. 1964. N 1. P. 45 (in Russian).
- Гасанов В.С., Курбанова В.А., Бабаева Г.В., Алекперов Р.К., Махмудова А.А. //ЖоРХ. 2000. Т. 36. Вып. 12. С. 1807;
 Gasanov V.S., Kurbanova V.A., Babaeva G.V., Alekperov R.K., Makhmudova A.A. // Zhurn.Org. Khim.
- 2000. V. 36. N 12. P. 1807 (in Russian).
 9. Алекперов Р.К., Гасанов В.С. // ЖОрХ. 1981. Т. 17. Вып.1. С. 2180;
 Alekperov R.K., Gasanov V.S. // Zhurn. Org. Khim. 1981.
- V. 17. N 1. P. 2180 (in Russian).
 10. Гасанов В.С, Алекперов Р.К. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. Вып. 1. С. 92;
- **Gasanov V.S., Alekperov R.K.** // Zhurn.Org. Khim. 1983. V. 19. N 1. P. 92 (in Russian).
- Гасанов В.С, Алекперов Р.К. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. Вып. 6. С. 1203, 1208;
 Gasanov V.S., Alekperov R.K. // Zhurn. Org. Khim. 1983.
- V. 19. N 6. P. 1203, 1208 (in Russian).
 12. Гасанов В.С., Бабаева Г.В., Диярова М.Р., Искендерова К.О. // Вестник Педуниверситета. Серия Естественных наук. АГПУ. 2003. Т. 34. С. 345;
 Gasanov V.S., Babaeva G.V., Diyarova M.R., Iskenderova K.O. // Vestnik Peduniversiteta. Seriya Estestvennykh nauk. AGPU. 2003. V. 34. P. 345. (inRussian).
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир. 1965. С. 60; Nakanisi K. IR spectra and structure of organic compounds. M.: Mir. 1965. P. 60 (in Russian).
- Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: ИИЛ. 1957.С. 267, 415;
 Bellami L. IR spectra of molecules. М.: IIL. 1957. Р. 267 (in Russian).

Г.З. Раскильдина*, Л. Ф. Коржова**, Н.Г. Григорьева***, Б.И. Кутепов***, А.Н. Казакова****, С.С. Злотский****

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ МОНО- И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ К ОЛЕФИНАМ

(*Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством АН РБ,

**Башкирский Республиканский научно-исследовательский экологический центр,

***Институт нефтехимии и катализа РАН,

****Уфимский государственный нефтяной технический университет)

e-mail: graskildina444@mail.ru

Изучено взаимодействие олефинов с монокарбоновыми кислотами и двухосновной малоновой кислотой в присутствии цеолитного катализатора H-Beta, протекающее с образованием соответствующих простых и сложных эфиров.

Ключевые слова: олефин, цеолит, простые и сложные эфиры

ВВЕДЕНИЕ

Получение сложных эфиров кислотно-катализируемым присоединением органических кислот к норборнену представляет значительный интерес и дает практически важные соединения [1].

Сложные эфиры карбоновых кислот успешно применяются в парфюмерии в качестве компонентов синтетических душистых веществ [2], в медицине являются исходным сырьем для получения антисептиков [3], а также при получении типографических красок [3], при приготовлении бездымного пороха [4].

Наиболее часто получение сложных эфиров присоединением моно- и дикарбоновых кислот к циклоолефиновым углеводородам осуществляли в присутствии минеральных или органических катализаторов, таких как серная, хлорная, фосфорная, толуолсульфокислоты, катионообменных смол [5-16].

Без катализаторов реакция протекает при повышенных температурах и с низкой селективностью [3].

В настоящей работе описан эффективный метод получения сложных эфиров присоединением органических кислот к олефинам в присутствии промышленно-доступного цеолитного катализатора H-Beta [17,18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе изучено взаимодействие олефинов **1а-в** с насыщенными и ненасыщенными монокарбоновыми (уксусной **2**, масляной **3**, хлоруксусной **4**, метакриловой **5**) и дикарбоновой (малоновой **12**) кислотами.

Полная конверсия норборнена 1а достигается при четырехкратном мольном избытке кислот **2-5** (90°С, 4 часа), при этом выход эфиров **6-9** составляет более 80% (табл. 1).



Таблица 1

Взаимодействие норборнена 1а с монокарбоновыми кислотами 2-5

 Table 1. The interaction of norbornene 1a with monocarboxylic acids 2-5



Примечание: Мольное соотношение 1a : кислота = 1:4, 20% мас. катализатора H-Beta (на смесь: олефин : кислота = 1:1), $T=90^{\circ}$ C, 4 ч

Note: Mole ratio 1a : acid = 1 : 4, 20 wt%. of catalyst H-Beta (to mixture: olefin : acid = 1 : 1), $T=90^{\circ}$ C, 4 hours

Мы оценили относительную активность изученных кислот методом конкурентных реакций и установили (табл. 2), что монохлоруксусная 4 и метакриловая 5 кислоты в 6 раз менее активны уксусной 2. Различие в активности уксусной 2 и *н*-масляной 3 кислоты значительно меньше.

Таблица 2





Примечание: Мольное соотношение кислота A : кислота B : норборнен 1a = 0.5 : 0.5 : 3, 20 мас.% катализатора H-Beta (на реакционную массу), *T*=90°C, 1ч Note: Mole ratio of acid A : acid B : norbornene 1a = 0.5 : 0.5 : 3, 20

wt% of H-Beta catalyst (to the reaction mixture), $T=90^{\circ}$ C, 1 hour

В данных условиях (полная конверсия олефина) стирол **16** и 2-метил-2-винил-гем-дихлорциклопропан **1в** образуют соответствующие сложные эфиры **10 б, в** (табл. 3) со значительно худшими выходами (54-80%).



Таблица З

Взаимодействие *н*-масляной кислоты 3 с олефинами 16, в *Table 3*. The interaction of n-butyric acid 3 with olefins 16, в



Примечание: Мольное соотношение олефин : кислота = 1:4, 20 мас.% катализатора H-Beta (на смесь: олефин : кислота = 1:1), T=90 °C, 4 ч

Note: Mole ratio of 1a : acid = 1 : 4, 20 wt%. of H-Beta catalyst (to mixture: olefin : acid = 1: 1), $T=90^{\circ}$ C, 4 hours

Оценка относительной реакционной способности изученных олефинов, выполненная методами конкурентной кинетики, показала (табл. 4), что олефин **16** в 6 раз, а олефин **18** в 40 раз менее активны, чем норборнен **1а**.

Таблица 4

Относительная реакционная способность олефинов 1а-в в реакции ацилирования *н*-масляной кислотой 3 *Table 4.* Comparative reactivity of olefins 1a-c in the reaction of acylation with *n*-butyric acid 3



Примечание: Мольное соотношение олефин \overline{A} : олефин \overline{B} : кислота = 0.5:0.5:3, 20 мас.% катализатора H-Beta (на реакционную массу), *T*=90 °C, 1 ч

Note: Mole ratio of olefin A: olefin B : acid 3 = 0.5: 0.5:3, 20 wt % of H-Beta catalyst (to the reaction mixture), $T=90^{\circ}$ C, 1 hour

Ранее мы отмечали, что в реакции со спиртами норборнен **1а** также значительно активнее стирола **16** и 2-метил-2-винил-гем-дихлорциклопропана **1в** [19].

В изученных условиях двухосновная малоновая кислота 12 реагирует с норборненом 1а с последовательным образованием моно- 13 и диэфира 14 (табл. 5).



С увеличением продолжительности реакции селективность образования диэфира **14** возрастает, и через 4 часа в реакционной массе моноэфир **13** отсутствует (табл. 5).

Отсюда следует, что моноэфир 13 в реакции с олефином 1а значительно активнее исходной кислоты 12. Вероятно, это связано с особенностями адсорбции соединений 12 и 13 на поверхности катализатора H-Beta.

Полученные результаты позволяют рассматривать гетерогенно-каталитическое присоединение кислот к олефинам в присутствии катализатора H-Beta как удобный препаративный метод получения сложных эфиров требуемого строения.

Таблица 5

Взаимодействие норборнена 1а с малоновой кислотой 12

 Table 5. The interaction of norbornene 1a with malonic acid 12

Реаге	Реагенты		Конверсия олефина 1а,%	Продукты		Выход на превращенный олефин 1а, % (13:14)	
		1	35	13	14	76 (5 : 1)	
		2	58	13	14	75 (2:1)	
1a	12	3	74	13	14	73 (1:2)	
		4	100	_	14	72	

Примечание: Мольное соотношение 1a:12 = 1:4, 20% мас. катализатора H-Beta (на смесь: олефин: кислота = 1:1), $T=90^{\circ}$ C

Note: Mole ratio of 1a: 12 = 1:4, 20 wt%. of H-Beta catalyst (to mixture: olefin : acid = 1:1), $T=90^{\circ}C$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGS 5300 Mega Series "Carlo Erba" с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, колонка длиной 25 м, температура анализа 50-280°C с программированным нагревом 8°С/мин. Хроматомасс-спектры записывали на приборах «Fisons» (капиллярная кварцевая колонка DB 560 50 м) и «Focus» с масс-спектрометрическим детектором Finingan DSQ II (температура ионного источника 200°С, температура прямого ввода 50-270 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, колонка Thermo TR-5MS 50 \times 2,5 \cdot 10⁻⁴м, расход гелия 0.7 мл/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker AVANCE-400» (¹H 400.13 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт –бензол-d₆, толуол-d₈.

Цеолитный катализатор H-Beta приготовлен высокотемпературной обработкой при 540° C в течение 4 часов в атмосфере воздуха цеолита NH₄-Beta с мольным соотношением SiO₂/Al₂Cl₃= 18,0.

В качестве исходного сырья использовали следующие соединения: бицикло[2.2.1]гепт-2-ен (1а), т.кип. 96°С, т.пл. 46°С, чистота 99,8% по ГЖХ; винилбензен (1б), т.кип. 145°С, т.пл. -30°С, чистота 99,9% по ГЖХ; 1,1-дихлор-2-метил-2винилциклопропан (1в), т.кип. 148°С, чистота 99% по ГЖХ.

Исходные дикарбоновые кислоты являлись химически чистыми веществами, их физикохимические константы совпали с литературными данными [6].

Методика взаимодействия норборнена 1а с моно-(2-5) и дикарбоновой (12) кислотами

Присоединение моно- и дикарбоновой кислот к циклоолефиновым углеводородам проводили в четырехгорлой круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Для гомогенизации исходных соединений в качестве растворителя использовали нонан в количестве 14.4 г, продолжительность реакции 4 ч.

Смесь 0,34 моль кислоты, 0,085 моль норборнена **1а**, 20% мас. (в расчете на смесь норборнена со спиртом, взятых в мольном отношении 1:1) и катализатора H-Веtа нагревали при 90°С, интенсивно перемешивая в течение 4 ч. По окончании реакции от реакционной массы отделяли фильтрованием катализатор и отгоняли непрореагировавшую кислоту с растворителем. Эфиры выделяли перегонкой при пониженном давлении.

Физико-химические константы и спектры ЯМР 1 Н соединения **13** соответствуют литературным данным [20].

Экзо-бицикло[2.2.1]гепт-2-иловый эфир уксусной кислоты (6)

Выход 99%, бесцветная жидкость. Т.кип. 95°С (20 мм.рт.ст.). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м.д., *J*/Гц): 1.08-1.18 (м., 4H, C³H_a, C⁶H_a, C⁶H_b, C³H_b), 1.42-1.54 (м., 3H, C⁴H_b, C⁷H_a, C⁷H_b), 1.73 (м., 1H, C⁴H_a), 2.02 (с., 3H, C⁹H₃), 2.30 (м., 2H, C²H, C⁵H), 4.61 (д., 1H, C¹H). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м.д.): 21.42 C⁹, 24.33 C³, 28.13 C⁴, 35.24 C⁵, 35.37 C⁷, 39.60 C⁶, 41.40 C², 77.60 C¹, 170.82 C⁸. M⁺=154 (6%), m/z=43(100%), m/z=66/67(70/68%), m/z= =94/95(68/52), m/z=79(65%), m/z=111/112(64/51%), m/z=41(53%), m/z=71(52%).

Экзо-бицикло[2.2.1]гепт-2-иловый эфир масляной кислоты (7)

Выход 98%, бесцветная жидкость. Т.кип. 106°С (10 мм.рт.ст.). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м.д., *J*/Гц): 0.96 3H (т., 3H, C¹¹H₃), 1.17-1.20 (м., 3H, C³H_a, C⁷H_a, C⁴H_a), 1.39-1.49 (м., 2 H, C⁶H_a, C⁴H_b), 1.50-1.58 (м., 2H, C⁷H_b, C³H_b), 1.65 (м., 2H, C¹⁰H₂), 1.69-1.78 (м., 1H, C⁶H_b), 2.25 (т., 2H, C⁹H_a, C⁹H_b), 2.27-2.32 (м., 2H, C⁵H, C²H), 4.62 (д., 1H, C¹H). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м.д.): 13.66 C¹¹, 18.54 C¹⁰, 24.31 C³, 28.85 C⁴, 35.26 C⁷, 35.38 C⁹, 36.59 C⁵, 39.65 C⁶, 41.45 C², 77.29 C¹, 173.40 C⁸. M⁻⁺=182 (2%), m/z=71(100%), m/z=95(52%), m/z= =43(40), m/z=139(31%), m/z=111(30%), m/z=
Экзо-бицикло[2.2.1]гепт-2-иловый эфир хлоруксусной кислоты (8)

Выход 84%, бесцветная жидкость. $T_{кип}$. 95°С (6 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м.д., *J*/Гц): 1.09-1.22 3H (м., 3H, C³H_b, C⁷H_b, C⁴H_b), 1.44-1.57 (м., 4H, C³H_a, C⁴H_a, C⁷H_a, C⁶H_a), 1.75-1.80 (м., 1H, C⁶H_b), 2.32 (м., 1H, C⁵H), 2.36 (д., 1H, C²H), 4.04 (с., 2H, C⁹H_a, C⁹H_b), 4.72 (д., 2H, C¹H). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м.д.): 24.13 C⁶, 28.03 C⁵, 35.23 C⁷, 35.35 C⁴, 39.38 C³, 41.20 C⁹, 41.39 C¹, 79.71 C², 167.01 C⁸. M⁺=188 (нет), m/z=66/67/68(100/78/29%), 94/95(56/64), m/z=77/79(38/87%), m/z=41(40%), m/z=49(20%), m/z=55(17%), m/z=42(13%), m/z= =53(10%).

Экзо-бицикло[2.2.1]гепт-2-иловый эфир метакриловой кислоты (9)

Выход 82%, бесцветная жидкость. $T_{кип}$. 90°С (6 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м.д., *J*/Гц): 1.12-1.20 3H (м., 3H, C³H_a, C⁴H_a, C⁷H_a), 1.43-1.57 (м., 4H, C³H_b, C⁴H_b, C⁶H_a, C⁷H_a), 1.74-1.79 (м., 1H, C⁶H_b), 1.93 (с., 3H, C¹¹H₃), 2.31 (м., 1H, C⁵H), 2.35 (м., 1H, C²H), 4.68 (м., 1H, C¹H), 5.52 (с., 1H, C¹⁰H_a), 6.07 (с., 1H, C¹⁰H_b). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м.д.): 18.26 C¹¹, 24.24 C³, 28.17 C⁴, 35.33 C⁷, 35.37 C⁵, 39.57 C⁶, 41.45 C², 77.74 C¹, 124.81 C¹⁰, 136.90 C⁹, 167.09 C⁸. M^{.+}=180 (нет), m/z=69 (100), m/z=41 (84), m/z=66 (71), m/z=94 (56), m/z=95 (40), m/z=79 (19), m/z=70 (19), m/z=109 (11), m/z=97 (11), m/z=55 (10), m/z=124 (10), m/z=137 (10).

Экзо-дибицикло[2.2.1]гепт-2-иловый диэфир малоновой кислоты (14)

Выход 72%, бесцветная жидкость. $T_{кип}$. 172°С (2 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м.д., *J*/Гц): 1.08-1.19 (м., 6H, C⁴H_a, C¹⁴H_a, C³H_a, C¹³H_a, C⁷H_a, C¹⁷H_a), 1.43-1.59 (м., 8H, C⁶H_a, C¹⁶H_a, C⁷H_b, C¹⁷H_b, C⁴H_b, C¹⁴H_b, C³H_b, C¹³H_b), 1.72-1.77 (м., 2H, C⁶H_b, C¹⁶H_b), 2.30 (с., 2H, C⁵H, C¹⁵H), 2.35 (с., 2H, C²H, C¹²H), 3.29 (с., 2H, C⁹H_a, C⁹H_b), 4.67 (д., 2H, C¹H, C¹¹H). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м.д.): 24.18 C³, C¹³, 28.10 C⁴, C¹⁴, 35.24 C⁷, C¹⁷, 35.34 C⁵, C¹⁵, 39.34 C⁶, C¹⁶, 41.33 C², C¹², 42.26 C⁹, 78.79 C¹, C¹¹, 166.34 C⁸, C¹⁰. M⁻⁺=292 (нет), m/z=95(100%), m/z=67(13%), m/z=111(10), m/z=199(8%).

1-фенилэтиловый эфир масляной кислоты (10б)

Выход 89%, бесцветная жидкость. $T_{кип}$. 103°С (5 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м.д., *Ј*/Гц): 0.96 (т., 3H, C⁵H₃), 1.56 (д., 3H, C₆H₃), 1.64-1.74 (м., 2H, C⁴H_a, C⁴H_b), 2.33 (т., 2H, C³H_a, C³H_b), 5.90-5.95 (м., 1H, C¹H), 7.32-7.40 (м., 5H, Ar). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м.д.): 13.64 C⁵, 18.47 C⁴, 22.28 C⁶, 36.53 C³, 72.02 C¹, 126.05 C², 126.15 C⁶, 127.78 C⁴, 128.47 C³, 130.17 C⁵, 141.87 C^{1'}. M⁺= 192 (24), 122 (97), 105 (100), 79 (12), 77 (21), 71 (22), 43 (13).

1-(2,2-дихлоро-1-метилциклопропил)этиловый эфир масляной кислоты (10в)

Выход 54%, желтоватая жидкость. $T_{\text{кип}}$. 118°С (5 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м.д., *J*/Гц): 0.95-0.98 3H (т., C¹⁰H₃), 1.27-1.28 3H (д., C⁴H₃),1.59-1.71 2H (м., C⁹H₂), 1.92 3H (с., C⁶H₃), 2.40-2.45 (д.д., C⁸H_a, ²*J*=13.6, ³*J*=5.2), 2.62-2.67 (д.д., C⁸H_b, ²*J*=13.6, ³*J*=7.6), 5.10-5.18 1H (м., C⁵H). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м.д.): 13.61 C¹⁰, 16.81 C⁶, 18.18 C⁴, 19.95 C⁹, 36.46 C³, 36.86 C¹, 41.51 C⁸, 68.39 C², 73.73 C⁵, 173.08 C⁷. M⁺= 239 (нет), 150/152/154 (25/16/3), 123/125 (3/2), 115/117 (16/5), 87/89 (6/6), 77/79 (7/14), 71 (100), 51/53 (7/4), 43/45 (66/3).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Heidekum A., Haimer M.A., Hoelderich W.F. // Journal of Catalysis. 1999. V. 181. P. 217-222.
- Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. М.: Химия. 1994. С.73-77;

Kheyfits L.A., Dashunin V.M. Aromatic substances and other products for perfumery. M.: Khimiya. 1994. P. 73-77 (in Russian).

 Мамедов М.К., Набиева Е.К., Джафаров Э.Н. // Журнал органической химии. 2001. Т. 37. Вып.12. С. 1781-1784;
 Матедов М.К. Nabiyara E.K. Dzbafarov E.N. // Zhura

Mamedov M.K., Nabiyeva E.K., Dzhafarov E.N. // Zhurn. Org. Khim. 2001. V. 37. N 12. P. 1781-1784 (in Russian).

- Мамедов М.К., Набиева Е.К., Расулова Р.А. // Журнал органической химии. 2005. Т. 41. Вып.7. С. 995-998; Mamedov М.К., Nabiyeva Е.К., Rasulova R.A. // Zhurn. Org. Khim. 2005. V. 41. N 7. P. 995-998 (in Russian).
- Бутлеров А.М. Избр. работы по орган. химии. М.: Издво АН СССР.1951. 333 с.;
 Butlerov A.M. Selected works on organic chemistry. М.: AN USSR.1951. 333 p. (in Russian).
- 6. Dang T.T., Boeck F., Hintermann L. // J. Org. Chem. 2011. V. 76. P. 9353.
- Мамедов М.К., Сулейманова Е.Т. // Журнал органической химии. 1993. Т. 29. Вып. 6. С. 1138-1142;
 Mamedov M.K., Suleiymanova E.T. // Zhurn. Org. Khim. 1993. V. 29. N 6. P. 1138-1142 (in Russian).
- 8. **Onopchenko A., Cupples B.L., Kresge A.N.** // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1983. V. 22. P. 182-191.
- Меняйло А.Т. // Тр. НИИСа. М.: Госхимиздат. 1960. 226 с.; Menyaylo А.Т. // Tr. NIIISa. М.: Goskhimizdat. 1960. 226 p. (in Russian).
- 10. Wang B., Gu Ya., Yang L., Suo J., Kenichi O. // Catalysis Letters. 2004. V. 96. N 1-2. P. 71-74.
- 11. Patwardhan A.A., Sharma M.M. // Reactive Polymers. 1990. V. 13. P. 161-176.
- 12. Harmer A., Qun Sun // Applied Catalysis A.: General. 2001. V. 221. P. 45-62.
- Яшина О.Г., Гаврилова Л.Д., Руднов С.А., Верешагин Л.И. // ЖОрХ. 1970. Т. 6. Вып. 5. С. 971;
 Yashina O.G., Gavrilova L.D., Rudnov S.A., Vereshchagin L.I. // Zhurn. Org. Khim. 1970. V. 6. N 5. P. 971 (in Russian).
- Bruson H.A., Rlener T.W. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 9.

- Богатский А.В., Котляр С.А., Климова Е.И. // Укр. хим. ж. 1985. Т. 51. Вып. 11. С. 1206-1208;
 Bogatsky A.V., Kotlyar S.A., Klimova E.I. // Ukr. Khim. Zhurn. 1985. V. 51. N 11. P. 1206-1208. (in Russian).
- Шлапак М.С., Брайловский С.М., Темкин О.Н. А.с. 973535 СССР Б.И. 1982. № 42;
 Shlapak M.S., Braylovsky S.M., Temkin O.N. USSR inventor's certificate 973535. В.І. 1982. N 42 (in Russian).
- 17. Valencia S., Corma A., Cambor M. // Microporous and mesoporous materials. 1998. V. 25. P. 59-74.
- Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 12. С.1921-1973;
 Minachyov Kh.M., Kondratyev D.A. // Uspekhi khimii. 1983. V. 52. N 12. P. 1921-1973 (in Russian).

Кафедра общей и аналитическая химии

- Раскильдина Г.З., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., Казакова А.Н., Михайлова Н.Н., Злотский С.С., Красуцкий П.А. // Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19. № 3. С. 101-105; Raskildina G.Z., Grigor'eva N.G., Kutepov B.I., Kazakova A.N., Mikhaiylova N.N., Zlotsky S.S., Krasutsky P.A. // Bashkir Khim. Zhurn. 2012. V. 19. N 3. P. 101-105 (in Russian).
- Мамедов М.К. // Журнал органической химии. 2006. Т. 42. № 8. С.1159-1162;
 Mamedov М.К. // Zhurn. Org. Khim. 2006. V. 42. N 8. P. 1159-1162 (in Russian).

УДК 547.979.733

Э.М. Комина, О.В. Малкова, В.Г. Андрианов, А.С. Семейкин

КИНЕТИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПИРИДИЛПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНОВ С АЦЕТАТОМ ЦИНКА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

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

Проведено исследование кинетики комплексообразования 5,10,15,20-тетра(2пиридил)порфина и 5,10,15,20-тетра(3-пиридил)порфина с ацетатом цинка в среде ацетонитрила. Рассчитаны эффективные константы скорости реакции и кинетические параметры процесса (энергия активации и энтропия переходного состояния).

Ключевые слова: пиридилпорфирин, комплексообразование, ацетонитрил, ацетат цинка

Порфирины являются соединениями, широко распространенными в природе. В последние годы исследования в области тетрапиррольных соединений развиваются быстрыми темпами [1-5]. Наибольший интерес представляют их комплексы с металлами, так как порфирины проявляют свои полезные свойства, чаще всего, в составе металлокомплексов [6-10].

По сравнению с реакциями других лигандов, скорость реакции образования металлопорфиринов низкая, что является их особенностью. Это обусловлено особенностями строения порфирина. Можно записать суммарное стехиометрическое уравнение реакции образовании металлопорфиринов в общем виде:

$$M (solv)_{n-m}X_m + H_2\Pi_{(solv) p} \rightarrow M\Pi_{(solv) q} + 2HX_{(solv) r} + + (n-m+p-q-2r)*solv$$
(1)

В среде органических растворителей сольреагент выступает и подавляющем большинстве случаев в неионизированном состоянии. Соль может быть димерна. Порфириновая молекула во всех случаях, рассматриваемых нами, является мономерной.

С целью продолжения исследований кинетики комплексообразования в среде ацетонитрила с ацетатом цинка были выбраны следующие порфирины: 5,10,15,20-*тетра*(2-пиридил)порфин и 5,10,15,20-*тетра*(3-пиридил)порфин.



Синтез и очистка исследуемых порфиринов проводились по известной методике [11]. Исследование комплексообразующих свойств синтетических порфиринов в среде ацетонитрила проводилась с использованием ацетата цинка (Zn(Ac)₂) марки «х.ч.». Выбор этой соли обусловлен большей ее растворимостью в среде диполярного апротонного растворителя - ацетонитрила по сравнению с солями других металлов. Использовались концентрации соли 1,997.10-3 моль/л. Концентрации 5,10,15,20-тетра(2-пиридил)порфин и 5,10,15, 20-тетра(3-пиридил)порфин составляли, соответственно, 2.10-5 моль/л и 1,8.10-5 моль/л. Опыты проводились при температурах 298, 308, 318 К. Для спектрофотометрических измерений использовался спектофотометр «Hitachi Model U-2010». Методика кинетических измерений описана в литературе [12,13].

Электронные спектры поглощения 5,10,15, 20-тетра(3-пиридил)порфина с ацетатом цинка в среде ацетонитрила представлены на рисунке:





Fig. Change in UV-Vis absortion spectra for 5,10,15,20 –*tetra*(3pyridyle) porphyine in acetonitrile at temperature of 298 K

На основании экспериментальных данных (время (τ), оптическая плотность (A)) рассчитывались эффективные константы скорости комплексообразования ($k_{э\phi}$) по уравнению (2):

$$\mathbf{k}_{\mathbf{3}\phi} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C\tau} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{A_0 - A_{\infty}}{A_{\tau} - A_{\infty}}, \qquad (2)$$

где A_0 - оптическая плотность в момент времени $\tau = 0$; A_{τ} - оптическая плотность в момент времени τ ; A_{∞} - конечная оптическая плотность.

Константы скорости образования Znкомплексов исследованных порфиринов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения эффективных констант скорости координации исследуемых порфиринов с ацетатом цинка в среде ацетонитрила

 Table 1. Values of apparent rate constants of coordination of porphyrines under study with zink acetate in acetonitrile medium

Соотшонно	$K_{ab} \cdot 10^5, c^{-1}$			
Соединение	298 К	308 K	318 К	
Н2ТФП	60	101	136	
5,10,15,20- <i>mempa</i> (2-	3,39±0,09	4,64±0,54	7,13±0,25	
5 10 15 20 mampa(3				
5,10,15,20- <i>тетра</i> (5- пиридил)порфин	3,63±0,07	4,57±0,001	5,69±0,05	

В соответствии с общепринятым механизмом реакции, основной вклад в энергетику процесса вносит диссоциация связей N – Н координационного центра, влияния сольватационных процессов в слабо-координирующем растворителе ацетонитриле, не являются столь существенными. Введение в мезо - положение пиридильных колец приводит к увеличению скорости координации порфирина с Zn(Ac)₂, по сравнению с тетрафенилпорфином [14].

Увеличение скорости реакции координации определяется разрыхлением N – H связей внутрициклических пирольных колец, что является следствием ослабления планарности ароматического макроцикла за счет мезо - пиридильного замещения и выхода пиридильных колец из плоскости сопряжения.

Таблица 2

Значения $k_v, E_a, \Delta S^{\neq}$ реакции координации иссле-
дованных порфиринов с Zn(Ac)2 в ацетонитриле
<i>Table 2.</i> k_v , E_a , ΔS^{\neq} values for coordination reaction of
porphyrines under study with zink acetate in acetoni-
trilo

tine						
Соединение	k _v , с ⁻¹ ·л·моль ⁻¹	ΔЕ _{а,} кДж/моль	ΔS [≠] , Дж/моль∙К			
$H_2T\Phi\Pi$	2,84	28,6	-149			
5,10,15,20- <i>тетра</i> (2 - пиридил) порфин	27,59±2,13	29,3±3,7	-229			
5,10,15,20- (3 - пирилил) порфин	28,36±1,68	17,7±0,1	-227			

Примечание: погрешность в определение ΔS^{\neq} составляет 10%

Note: determination error for ΔS^{\neq} is 10%

На основе экспериментальных данных рассчитывались значения энергии активации (E_a) и изменения энтропии (ΔS) процесса комплексо-

образования.

В табл. 2 представлены кинетические параметры процесса комплексообразования исследованных порфиринов с $Zn(Ac)_2$, а так же значения энергий активации и изменения энтропии при образовании переходного состояния системы.

Замена фенильных колец на пиридильные приводит к некоторому увеличению скорости реакции координации, при повышении энергии активации, что может быть связано с процессом дополнительной сольватации переходного состояния и упорядочиванием системы.

Анализ литературных данных [15] показывает, что снижение энергии активации в реакциях комплексообразования проявляется вследствие роста ароматичности макрогетероцикла, что в нашем случае может быть связано с меньшим искажением молекулы по сравнению с тетрафенилпорфирином и дополнительным влиянием электронных пар пиридильных атомов азота на общее состояние π - системы макрокольца.

ЛИТЕРАТУРА

- Андрианов В.Г., Малкова О.В. // Макрогетероциклы. 2009. Т. 2. № 2. С. 130-138; Andrianov V.G., Malkova O.V. // Makroheterotsikly. 2009. V. 2. N 2. Р. 130-138 (in Russian).
 Березин Д.Б., Андрианов В.Г., Малкова О.В. // Успе-
- Березин Д.Б., Андрианов Б.Г., Малкова О.Б. // успехи химии порфиринов. Под ред. Голубчикова О.А. ГУ НИИ Химии. С-Пб. 2001. Т. 3. С. 106-129.
 Berezin D.B., Andrianov V.G., Malkova O.V. // Uspekhi khimii porphirinov. Ed. Golubchikov O.A. GU NII Khimii. S-Ptb. 2001. V. 3. P. 106-129 (in Russian).
- Березин Д.Б., Семейкин А.С., Березин М.Б. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып .9. С. 1547-1552;
 Berezin D.B., Semeikin A.S., Berezin M.B. // Zhurn. Org. Khim. 2000. V. 70. N 9. P. 1547-1552 (in Russian).
- Малкова О.В., Андрианов В.Г., Исламова Н.В. // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 6. С. 1025-1028; Malkova O.V., Andrianov V.G., Islamova N.V. // Zhurn. Phyz. Khim. 2002. V. 76. N 6. P. 1025-1028 (in Russian).
- Петров О.А., Осипова Г.В. // Изв. вузов. Химия и хим.технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 3-10; Petrov O.A., Osipova G.V. // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 2. P. 3-10 (in Russian).
- 6. Березин Д.Б., Семейкин А.С., Жарникова Н.В. // Координационная химия. 2002. Т. 28. № 4. С. 1-8;

Кафедра органической химии

Berezin D.B., Semeikin A.S., Zharnikova H.V. // Koord.Khim. 2002. V. 28. N 4. P. 1-8 (in Russian).

- Малкова О.В., Сторожева Ю.В., Андрианов В.Г., Семейкин А.С. // Журн. координац. химии. 2003. Т. 29. № 4. С. 247-249;
 Malkova O.V., Storozheva J.V., Andrianov V.G., Semeikin A.S. // Zhurn. Koord. Khim. 2003. V. 29. N.4. P. 247-249 (in Russian).
- Малкова О.В., Андрианов В.Г. // Изв. вузов. Химия и хим.технология. 2013. Т. 56. Вып.3. С. 25-27; Malkova O.V., Andrianov V.G. // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V 56. N 3. P. 25-27 (in Russian).
- Аскаров К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука. 1987. 384 с.;
 Askarov K.A., Berezin B.D., Bystritskaya E.V. Porphyrines: spectroskopy, electrochemistry, application. М.:
- Nauka. 1987. 384 р. (in Russian).
 10. Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука. 1985. 333 с.;

Askarov K.A., Berezin B.D., Evstigneeva R.P. Porphyrines: structure, properties, synthesis. M.: Nauka. 1985. 333p. (in Russian).

 Малкова О.В. Основная ионизация синтетических порфиринов в ацетонитриле. Автореф. дис. ... к.х.н. Иваново. ИГХТУ. 1988. 15 с.;
 Мансов О.У. Маказана с синтетических порволите и правили с правили

Malkova O.V. Main ionization of synthetic porphyrines in acetonitrile. Extended abstract of candidate dissertation for chemical science. Ivanovo. ISUCT. 1988. 15 p. (in Russian).

- Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.;
 Berezin B.D. Koordination compounds of porphyrines and phtalozianines. М.: Nauka. 1978. 280 р. (in Russian).
- 13. Малкова О.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 11. С. 37-39.

Malkova O.V., Andrianov V.G., Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 11. P. 37-39 (in Russian).

- Малкова О.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып. 4. С. 117;
 Malkova O.V., Andrianov V.G., Berezin B.D. // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1990. V. 33. N 4. P. 117 (in Russian).
- Малкова О.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д., Трофименко Г.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып.4. С.116-118;
 Malkova O.V., Andrianov V.G., Berezin B.D., Trofimenko G.M. // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. V. 36. N 4. P. 116-118 (in Russian).

М.Р. Корчуганова, З.Н. Есина, В.В. Мурашкин

ВОЗМОЖНОСТИ МОДЕЛИ РСЕАЅ ДЛЯ РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ И ЖИДКОСТЬ-ПАР ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

(Кемеровский государственный университет) e-mail: ezn2@rambler.ru, markarina@mail.ru, zitner@mail.ru

Представлена математическая модель фазовых равновесий для бинарных и многокомпонентных смесей, полученная методом минимизации избыточной энергии Гиббса по параметру сольватации. Универсальный характер модели PCEAS (Phase Chart Eutectic and Azeotropic Systems) позволяет прогнозировать равновесия жидкость-твердое и жидкость-пар при постоянном давлении.

Ключевые слова: равновесие жидкость-твердое, жидкость-пар, эвтектика, азеотроп, параметр сольватации, параметр ассоциации, избыточная энергия Гиббса

ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование равновесия жидкость-твердое и жидкость-пар для бинарных и многокомпонентных смесей имеет значение для многих областей промышленности, таких как химическая, пищевая, фармацевтическая и др. [1]. Реальные растворы могут рассматриваться как растворы, в которых происходят взаимодействия, приводящие к сольватации и ассоциации чистых компонентов.

В данной работе для построения математической модели применяется метод минимизации свободной энергии Гиббса по параметру сольватации λ . Параметр сольватации вводится как отношение числа молекул компонента A к числу молекул компонента B в молекулярном соединении, образующемся в растворе. Метод может применяться для описания равновесия жидкость-твердое и жидкость-пар в бинарных и многокомпонентных реальных системах [2, 3].

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Равновесие жидкость-твердое может быть рассчитано многими способами [4, 5]. Модели коэффициентов активности применяются для различных смесей компонентов: с низким или высоким молекулярным весом, полимеров, ионных жидкостей и др. Модели Вильсона, NRTL, UNIQUAC и UNIFAC наиболее широко используются для бинарных и многокомпонентных систем из-за их способности описывать многие полярные и неполярные системы. Эти модели в настоящее время очень популярны и могут использоваться для расчета коэффициентов активности жидкой фазы в бинарных или многокомпонентных системах.

Уравнения состояния являются краеугольным камнем термодинамических моделей. Они

могут использоваться для представления фазового равновесия в широком диапазоне температур и давлений, а также для расчета тепловых и объемных свойств. Термическое уравнение состояния Ван-дер-Ваальса [6] - первое из семейства моделей, называемых кубическими уравнениями состояния. Из многочисленных кубических уравнений состояния [7] более широко использовались для практических целей уравнение состояния Soave–Redlich–Kwong (SRK) и уравнение Peng– Robinson (PR). Большинство методов моделирования требует введения значительного числа параметров не только чистых компонентов, но также и параметров, описывающих взаимодействие, которые, в основном, определяют по данным о бинарной системе. Зачастую методы моделирования требуют сложных математических расчетов, занимающих значительное машинное время, кроме того, модели не имеют широкого спектра применения, а ограничиваются одним ассоциирующим компонентом или применяются к системам с неполярными компонентами и т.д.

В связи с изложенным, представляет интерес математическое моделирование диаграмм фазового равновесия жидкость-твердое и жидкостьпар для бинарных и многокомпонентных реальных смесей, включающих как неполярные, так и полярные компоненты, молекулы с водородными связями и изомеры. Разность уравнений состояния бинарной системы, для реальной и идеальной равновесных фаз, можно представить в виде [8]:

$$\left(-\Delta H^{E} / RT^{2}\right) dT + \left(\Delta V^{E} / RT\right) dP = \sum_{i=1}^{2} x_{i} d\ln \gamma_{i},$$

где ΔH^{E} – энтальпия смешения; ΔV^{E} – избыточный объем; P – давление раствора; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; x_{i} – мольная доля *i*-го компонента; γ_{i} – коэф-фициент активности *i*-го компонента в растворе; *i*=1,2.

Растворимость компонента, образующего однокомпонентную фазу в многофазной, многокомпонентной смеси конденсированных сред при постоянном давлении описывается уравнением:

$$d(\ln x_i \gamma_i)/dT = -\Delta H_i/RT^2$$

где ΔH_i – парциальная молярная теплота растворения *i*-го компонента в насыщенном им растворе.

Избыточная энергия Гиббса в бинарной

CUCTEME:
$$\Delta G^E = RT \sum_{i=1}^{2} x_i \ln \gamma_i.$$

Для реальных систем, в которых возможно образование сольватов, необходимо сделать переход к эффективным мольным долям. Если происходит образование молекулярных соединений чистых компонентов в растворе, то суммарная молярная масса компонента с учетом числа молекул данного вида λ_i, входящих в соединение, может быть рассчитана по формуле: $\mu_{i'} = \lambda_i \mu_i$, где μ_i - молярная масса чистого компонента. Эффективные мольные доли компонентов бинарной смеси [8]: $z_1 = x_1/(x_1 + \lambda x_2), \quad z_2 = x_2/(x_1 - \lambda + x_2),$ где $\lambda = \lambda_1 / \lambda_2$. При постоянном давлении и малом интервале температур плавления избыточную энергию Гиббса, как функцию от эффективной мольной доли компонента, находим из уравнения:

$$\Delta G^{E} = z_{1} \Big[\Delta H_{1}^{0} \Big(T / T_{1}^{0} - 1 \Big) \Big] + z_{2} \Big[\Delta H_{2}^{0} \Big(T / T_{2}^{0} - 1 \Big) \Big] - (1)$$

-RT $\Big(z_{1} \ln z_{1} + z_{2} \ln z_{2} \Big) + F \Big(z_{1} \Big),$

где ΔH_i^0 – энтальпия плавления чистого компонента; $F(z_I) = z_I F_I(z_I) + (1-z_I) F_2(z_I)$ – функция, которая выбирается из условия термодинамической согласованности модели по методу Херингтона и Редлиха–Кистера [8]:

$$\int_{0}^{1} \lg \gamma_{1} / \gamma_{2} \, dz_{1} = 0.$$
 (2)

Согласно уравнению (2), должны быть равны площади, ограниченные кривой $\lg \gamma_1/\gamma_2$ и осями координат. Из условия термодинамической согласованности построенной модели определяется коэффициент ассоциации $k = k_1/k_2$, имеющий смысл отношения числа молекул компонента A, объединившихся в кластер до образования раствора или непосредственно в данном растворе, к числу молекул в кластере компонента B. Это позволяет построить кривые ликвидуса, близкие к экспериментально найденным. Минимизация избыточной энергии (1) по внутреннему параметру λ приводит к уравнению Бернулли:

 $dT / dz_1 + f_1(z_1)T = f_2(z_1)T^2, \qquad (3)$ $f_1(z_1) = \alpha / (\Delta H_1^0 / R - \alpha z_1).$

где

$$f_{2}(z_{1}) = -[\beta + \ln(1 - z_{1}) / z_{1}] / (\Delta H_{1}^{0} / R - \alpha z_{1}),$$

$$\alpha = (\Delta H_{1}^{0} - \Delta H_{2}^{0}) / R, \quad \beta = \Delta H_{2}^{0} / RT_{2}^{0} - \Delta H_{1}^{0} / RT_{1}^{0}.$$

Решение уравнения (3) имеет вид:

 $T(z_1) = [\Delta H_1^0 z_1 + \Delta H_2^0 (1 - z_1)] / [\Delta H_1^0 z_1 / T_1^0 + \Delta H_2^0 (1 - z_1) / T_2^0 - R(z_1 \ln z_1 + (1 - z_1) \ln(1 - z_1))],$ (4)

Из условия экстремума функции (4) получено алгебраическое уравнение:

$$\ln\left(\left(1-z_{1}\right)^{\Delta H_{1}^{0}/R}\cdot\left(z_{1}\right)^{-\Delta H_{2}^{0}/R}\right) = \Delta H_{1}^{0}\Delta H_{2}^{0}\left(1/T_{2}^{0}-1/T_{1}^{0}\right)/R^{2}.$$
(5)

Уравнения (4–5) позволяют найти температуру плавления эвтектики и состав раствора в точках экстремума температуры в случае их существования. В том случае, если кривые $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ удовлетворяют условию термодинамической согласованности, представим их в виде ряда Редлиха-Кистера:

$$\ln \gamma_1 = z_2^2 [B + C(3z_1 - z_2)],$$

$$\ln \gamma_2 = z_1^2 [B + C(z_1 - 3z_2)],$$
(6)

или аппроксимируем уравнениями Ван-Лаара:

$$\ln \gamma_1 = A [Bz_2 / (Az_1 + Bz_2)]^2,$$

$$\ln \gamma_2 = B [Az_1 / (Az_1 + Bz_2)]^2.$$

По эвтектическим данным: z_1^3 , z_2^3 , $ln \gamma_1^3$, $ln \gamma_2^3$ находим коэффициенты моделей Редлиха– Кистера и Ван-Лаара. Зависимость состава раствора на ветвях ликвидуса от температуры:

$$\ln v_{1} = \Delta H_{1}^{0} / RT_{1}^{0} (1 - T_{1}^{0} / T) - \ln \gamma_{1},$$

$$\ln v_{2} = \Delta H_{2}^{0} / RT_{2}^{0} (1 - T_{2}^{0} / T) - \ln \gamma_{2}, \quad (7)$$

где v_1 , v_2 – мольная доля 1-го и 2-го компонентов раствора на левой и правой ветвях кривой ликвидуса соответственно; ln γ_1 , ln γ_2 – логарифмы коэффициентов активности, рассчитанные по формулам (6).

Ассоциация молекул может возникать в различных фазовых состояниях и подчиняется закономерностям, которые необходимо выявить для прогнозирования фазового равновесия. Проведение процедуры термодинамического согласования коэффициентов активности компонентов позволяет найти коэффициенты ассоциации в жидкой фазе. При известной модели ассоциации в твердой фазе, сведения о которой можно почерпнуть из спектрального анализа, возможно более точное моделирование фазового равновесия жидкость-твердое тело.

РАСЧЕТ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ– ПАР И АЗЕОТРОПНЫХ ПАРАМЕТРОВ В РЕАЛЬ-НЫХ СИСТЕМАХ

Одной из важных задач теории растворов является моделирование фазового равновесия жидкость-пар в реальных системах. В данной работе рассматривается возможность расчета фазового перехода жидкость-пар при постоянном давлении, опираясь на параметры сольватации и ассоциации в жидкости, полученные в результате расчета равновесия жидкость-твердое и выбранной определенной модели ассоциации в паре.

Предлагаемая модель, основанная на оптермодинамических тимизации избыточных функций, имеет универсальный характер и может применяться для описания фазового перехода жидкость-твердое и жидкость-пар. Уравнения (4-5) позволяют также найти температуру и состав раствора в точках азеотропии. Модель позволяет рассчитать избыточные термодинамические функции, такие как избыточная энергия Гиббса ΔG^{E} , энтальпия смешения ΔH^{E} и избыточная энтропия ΔS^{E} . Результат расчета зависит от выбранной модели ассоциации в паре, которая может быть проверена на основе независимых экспериментальных данных, например, данных спектроскопии. Введем коэффициент самоассоциации в паровой фазе $\tau = \tau_1/\tau_2$, характеризующий отношение числа молекул чистых компонентов в образующемся молекулярном соединении. По полученным данным о коэффициентах ассоциации в жидкой фазе k_i, а также принятой модели ассоциации в паре, рассчитывается теплота фазового перехода жидкость-пар: $\Delta H_{i \ \mathcal{M}-n}^{E} = k_{i} \Delta H_{i \ ucn}^{0} / \tau_{i}$, где k_i , τ_i – коэффициенты ассоциации в жидкости и в паре соответственно; $\Delta H_{i \ ucn}^0$ – энтальпия испарения чистого *i* -го компонента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результатом работы является расчет фазового равновесия жидкость-пар в бинарных и тройных системах, содержащих этиловый спирт (программа PCEAS [9]). Используя уравнения (7), находим кривые ликвидуса и солидуса для системы этанол-циклогексан (рис. 1). На рис. 2 приведены зависимости логарифмов коэффициентов активности от эффективной мольной доли этанола в системе этанол-циклогексан. На рис. 3 приведена зависимость избыточной энергии Гиббса от эффективной мольной доли этанола в растворе этанол-циклогексан. На рис. 4 приведены кривые испарения и кипения в системе этанол-циклогексан.

Для системы этанол–циклогексан получен: коэффициент сольватации $\lambda = \lambda_1/\lambda_2 = 1/1$, коэффициент ассоциации в жидкости $k = k_1/k_2 = 30/11$, коэффициент ассоциации в паре $\tau = \tau_1/\tau_2 = 15/5, 5$.

Моделирование состава, а также температуры эвтектики и азеотропа в квазибинарных и тройных системах осуществлялось на основе результатов расчета бинарных систем [10]. Рассчитанные по данной методике параметры изучаемых эвтектических и азеотропных систем согласуются с экспериментально определенными параметрами трехкомпонентных систем (табл. 1, 2).



Рис. 1. Фазовая диаграмма жидкость-твердое смеси этанолциклогексан при давлении 101.325 кПа













Fig. 3. Curve of excess Gibbs energy of cyclohexane-ethanol system at a pressure of 101.325 kPa



Рис. 4. Фазовая диаграмма жидкость-пар смеси этанолциклогексан при давлении 101.325 кПа

Fig. 4. The phase diagram of the liquid-vapor mixture of ethanol and cyclohexane at a pressure of 101.325 kPa

Таблица 1

Эвтектические параметры в квазибинарных системах *Table 1.* Parameters in the quasi-binary eutectic systems

Cuatava	Параметры эвтектики, расчет			
Система	<i>T</i> , ° C	<i>х</i> , мол.		
Этанол-вода	100.90	0,973		
Бензол	-122,82	0,027		
Этанол-вода	122.10	0,685		
Циклогексан	-155,12	0,315		
Этанол-вода	126.76	0,817		
Гексан	-120,70	0,123		
Этанол-вода	125.00	0,892		
Гептан	-125,99	0,108		

Таблица 2

Азеотропные параметры в тройных системах *Table 2*. Azeotropic parameters in the ternary systems

	Параметры азеотропа			
Система	Расчет		Эксперимент [11]	
	<i>T</i> , ° C	х, мас.	<i>T</i> , ° C	х, мас.
Этанол		0,196		0,185
Вода	64, 95	0,067	64, 86	0,074
Бензол		0,737		0,741
Этанол		0,193		0,170
Вода	60,95	0,065	62,1	0,070
Циклогексан		0,743		0,760
Этанол		0,047		0,030
Вода	56,29	0,837	56,0	0,850
Гексан		0,116		0,120
Этанол		0,096		0,061
Вода	67,39	0,367	68,8	0,330
Гептан		0,537		0,609

выводы

Предлагаемая математическая модель может использоваться для моделирования кривых ликвидуса и солидуса, при прогнозировании составов и температур плавления эвтектик бинарных и многокомпонентных систем, а также для уточнения формул возможных молекулярных соединений в изучаемой системе. Представленный метод расчета кривых фазового равновесия твердое тело-жидкая фаза для бинарных систем позволяет получить выражение для температуры фазового перехода как функции мольной доли компонента смеси. Метод моделирования равновесия жидкость-пар при изобарных условиях дает возможность определения параметров точек азео-

Кафедра вычислительной математики

тропии в бинарных и многокомпонентных системах с использованием рассчитанных коэффициентов сольватации и ассоциации молекул в жидкой фазе с учетом принятых моделей ассоциации в паровой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Kontogeorgis G.M., Folas G.K.** Thermodynamic Models for Industrial Applications. From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories. John Wiley & Sons. New-York. 2010. p. 323-329
- Есина З.Н., Корчуганова М.Р., Мурашкин В.В. // Вестник ТГУ. Управление, вычислительная техника и информатика. 2011. № 3 (16). С. 13-23;
 Esina Z.N., Korchuganova M.R., Murashkin V.V. // Tomsk State University Journal of Control and Computer Science. 2011. N 3(16). Р. 13-23. (in Russian).
 Есина З.Н. Математическоер молелирование фазовых
- Есина З.Н. Математическоер моделирование фазовых переходов в реальных растворах:. Кемерово: Кемеровский гос. ун-тет. 2011. 228 с.;
 Esina Z.N. Mathematical modeling phase transitions in real

solutions. Kemerovo: Kemerovo state university. 2011. 228 p. (in Russian).

- 4. Rocha S.A., Guirardello R. // Fluid Phase Equilibria. 2009. V. 281. P. 12-21.
- Costa M.C., Rolemberg M.P., Boros L.A.D., Krahenbuhl M.A., Oliveira M.G., Meirelles A.J.A. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. P. 30-36.
- 6. Van der Waals J.D. On the Continuity of the Gas and Liquid State. Doctoral Dissertation. Leiden. 1873.
- 7. Kontogeorgis G.M., Economou I.G. // J. Supercritical Fluids. 2010. V. 55. P. 421–437.
- 8. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. Л.: Химия. 1968. 432 с.;

Kogan V.B. The heterogeneous equilibria. L.: Khimiya. 1968. 432 p. (in Russian).

 Есина З.Н., Корчуганова М. Р., Мурашкин В.В. Свидетельство о государственной регистрации базы данных РФ № 2012620785. 2012;
 Esina Z.N., Korchuganova M.R., Murashkin V.V. Certifi-

Esina Z.N., Korchuganova M.R., Murashkin V.V. Certificate of state registration of the database of the Russian Federation № 2012620785. 2012. (in Russian)

- Мариничев А.Н., Турбович М.Л., Зенкевич И.Г. Физико-химические расчеты на микро-ЭВМ: Справ. изд. Л.: Химия. 1990. 256 с.;
 Marinichev A.N., Turbovich M.L., Zenkevich I.G. Physical-chemical calculations on micro-computers: Ref. ed. L.: Khimiya. 1990. 256 p. (in Russian).
- Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник. Л.: Химия. 1971. 849 с.;
 Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B. Azeotropic mixtures. Reference book. L.: Khimiya. 1971. 849 p. (in Russian).

Р.С. Мирзоев, Р.М. Эльмесова, А.А. Кяров, Р.А. Шетов, Н.И. Машуков, М. Х. Лигидов

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ Na⁺||Cl⁻, CO₃²⁻, M₀O₄²⁻–H₂O ПРИ 25° С С ПРИМЕНЕНИЕМ УРАВНЕНИЙ ПИТЦЕРА

(Кабардино-Балкарский государственный университет) e-mail: rmirzoev_2010@mail.ru

С использованием уравнений Питцера произведен расчет диаграммы фазовых равновесий системы NaCl –Na₂CO₃ –Na₂MoO₄ –H₂O при 25 °C. Результаты расчета в системе подтверждены экспериментальным изучением некоторых составов насыщенных растворов.

Ключевые слова: растворимость; хлорид натрия, карбонат натрия, молибдат натрия; моделирование; уравнения Питцера, диаграмма растворимости

Цель исследования в настоящей работе построение изобарно-изотермической диаграммы растворимости четырехкомпонентной водносолевой системы Na⁺||Сl⁻, CO₃²⁻, MoO₄²⁻-H₂O при 25 °С. Данную систему при определенных условиях можно рассматривать как модель технологического раствора, образующегося в процессе гидрометаллургической переработки молибденового сырья автоклавно-содовым методом. В литературе нет информации о характере взаимодействия солевых компонентов в этой системе, но имеются достаточно надежные данные по растворимости и фазовым равновесиям при 25°С в соответствующих трехкомпонентных системах, являющихся подсистемами четверной: NaCl-Na₂MoO₄-H₂O [1], Na₂CO₃-Na₂MoO₄-H₂O [1], NaCl-Na₂CO₃-H₂O [2].

Первые две системы – простого эвтонического типа, без образования новых соединений и твердых растворов. Твердыми фазами в системах являются безводный хлорид натрия NaCl, дигидрат молибдата натрия Na₂MoO₄·2H₂O, декагидрат карбоната натрия Na₂CO₃·10H₂O.

Более сложные фазовые равновесия наблюдаются в системе NaCl– Na₂CO₃–H₂O при 25 °C. Изотерма растворимости этой системы состоит из трех ветвей, соответствующих кристаллизации декагидрата карбоната натрия Na₂CO₃·10H₂O, гептагидрата карбоната натрия Na₂CO₃·7H₂O и хлорида натрия NaCl.

Инвентаризация тройных систем, приведенная выше, позволила нам предположить, что в четверной системе Na⁺||Cl⁻, CO₃²⁻, MoO₄²⁻–H₂O при 25 °C на диаграмме растворимости системы будут присутствовать поля кристаллизации четырех твердых фаз: хлорида натрия NaCl, декагидрата карбоната натрия Na₂CO₃·10H₂O, гептагидрата карбоната натрия Na₂CO₃·7H₂O и дигидрата молибдата натрия Na₂MoO₄·2H₂O. Важно отметить, что экспериментальное исследование фазовых равновесий в четырехкомпонентных системах – достаточно длительный и трудоемкий процесс. Поэтому в настоящее время собственно экспериментальный подход к изучению таких водно-солевых систем применяется крайне редко и в практике физико-химических исследований заменяется расчетно-экспериментальными методами [3].

В нашем случае количественный расчет диаграммы растворимости в системе $Na^+||Cl^-$, CO_3^{2-} , $MoO_4^{2-}-H_2O$ при 25°C осуществляли методом, основанном на термодинамическом подходе. В соответствии с этим подходом, при постоянном давлении и температуре значения термодинамического произведения растворимости (ПР) для солей, кристаллизация которых возможна в системе, являются константами и не зависят от числа компонентов в водно-солевой системе. Таким образом, предварительно определив численные значения ПР всех твердых фаз системы, например, в бинарных или тройных водно-солевых системах, можно рассчитать моновариантные линии или координаты нонвариантных точек диаграммы растворимости в четырехкомпонентной системе, составляя и решая определенные системы нелинейных уравнений. В этих уравнениях в левой части - термодинамические функции lna для соответствующей твердой фазы с независимыми переменными, представляющие моляльные концентрации солевых компонентов (m_1, m_2, m_3) в насыщенных растворах системы, а в правой части уравнения численные значения *lnПP* твердых фаз.

В нелинейных уравнениях присутствуют среднеионные коэффициенты активности электролитов (γ_{\pm}) и активность воды (a_w), которые также являются функциями от состава жидкой фазы системы. Экспериментальное определение

 a_w не вызывает затруднений как в бинарных, так и многокомпонентных водно-солевых системах, но нахождение у+ для электролитов в многокомпонентной системе часто представляет трудновыполнимую задачу. Для решения этой проблемы в практике физико-химических исследований применяются различные модели, в которых используются аппроксимационные уравнения, позволяющие прогнозировать избыточные термодинамические свойства (γ_{\pm} , a_w) через их значения в более простых системах. Одной из таких моделей является хорошо известная теория вириальных коэффициентов Питцера, которая нашла широкое применение и в моделировании диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водносолевых систем [3]. Модель Питцера, несмотря на некоторую кажущуюся громоздкость уравнений, имеет определенные достоинства, главное из которых - высокая точность расчета избыточных термодинамических свойств растворов электролитов как в бинарных, так и в многокомпонентных системах. Отличительной особенностью уравнений Питцера является и то, что для их применения в тройных водно-электролитных системах необходимы бинарные ($\beta^{(0)}, \beta^{(1)}$ и C^{φ}) и тройные (θ_{XY} , *ψ*_{*MXY*}) параметры. При переходе к четырехкомпонентным системам новых дополнительных варьируемых параметров не требуется. Следовательно, коэффициенты активности солевых компонентов и активность воды в растворах четверной системы для данного состава могут быть вычислены на основе данных о бинарных и тройных подсистемах.

Бинарные параметры Питцера $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ и C^{φ} для компонентов – электролитов системы Na⁺||Cl⁻, CO₃²⁻, MoO₄²⁻–H₂O при 25°C заимствованы нами из литературы и сведены в табл. 1.

В табл.2 представлены данные по растворимости и численные значения $ln\Pi P$, вычисленные через среднеионные коэффициенты активности солей и активность воды. Расчет $ln\Pi P$ для Na₂CO₃·7H₂O был осуществлен с применением данных по упругости водяного пара над десятиводным карбонатом натрия Na₂CO₃·10H₂O.

	Таблица 1
Параметры Питцера для систем NaCl -	- H ₂ O (I),
$Na_2CO_3 - H_2O(II), Na_2MoO_4 - H_2O(III)$ п	ри 25 °С
Table 1. Pitzer's parameters for NaCl – H ₂ O	(I), Na ₂ CO ₃
	10500

$- 11_{20}$ (11), $11a_{21}$ (1004 $- 11_{20}$ (11) systems at 25 °C					
Система	$oldsymbol{eta}^{\scriptscriptstyle (0)}$	$\pmb{eta}^{(1)}$	C^{arphi}	α_1	Литера- тура
Ι	0,0765	0,2664	0,00124	2,0	[4]
II	0,0362	1,51	0,005204	2,0	[5]
III	0,019124	4,5856	- 0,01243	3,2	[6]

Растворимость и натуральный логарифм произведения растворимости твердых фаз (lnПP) систем NaCl – H₂O, Na₂CO₃ – H₂O, Na₂MoO₄ – H₂O при 25 °C *Table 2*. Solubility and the natural logarithm of solubility product (lnKsp) of solid phases of NaCl – H₂O,

Na₂CO₂ – H₂O₂ Na₂M₂O₂ – H₂O systems at 25 °C

$Na_2CO_3 - H_2O_2NIOO_4 - H_2O_3$ Systems at 25 °C					
Твердая фаза	l_1, l_2, l_3, l_4	Растворимость, моль/кг H ₂ O	lnПP		
NaCl	1,0,0,0	6,16	3,65		
Na ₂ CO ₃ 10H ₂ O	0,1,0,10	2,781	-1,822		
Na ₂ CO ₃ ⁻⁷ H ₂ O	0,1,0,7	—	-0,961		
Na ₂ MoO ₄ ² H ₂ O	0.0.1.2	2,525	1,865		

Тройные параметры Питцера, использованные нами в компьютерных вычислениях, частично выбраны из литературы, а частично получены интерпретацией данных по взаимной растворимости солей в тройных подсистемах. Значение $\theta(Cl^{-}, CO_{3}^{2})=-0,122$ в системе NaCl-Na₂CO₃-H₂O при 25 °C взято из монографии М.В. Чарыковой и др. [3]. Величина $\psi(Na^+, Cl^-, CO_3^{2-})=0,022$ была уточнена интерпретацией данных по растворимости при представленном выше значении $\theta(Cl)$, CO_3^{2}). Как видно из рис. 1, взаимная растворимость солей в NaCl-Na₂CO₃-H₂O при 25 °C, вычисленная с уточненными параметрами Питцера, находится в очень хорошем согласии с результатами эксперимента [2]. На рисунке сплошные линии – расчетные значения растворимости, точки – эксперимент.





Для систем Na₂CO₃–Na₂MoO₄–H₂O и NaCl–Na₂CO₃–H₂O при 25°C тройные параметры Питцера имеют следующие значения: $\theta(CO_3^{2^{\circ}}, MoO_4^{2^{\circ}}) = -0,1361, \psi(Na^+, CO_3^{2^{\circ}}, MoO_4^{2^{\circ}}) = 0,02886;$ $\theta(Cl^{\circ}, MoO_4^{2^{\circ}}) = -0.1767, \psi(Na^+, Cl^{\circ}, MoO_4^{2^{\circ}}) = 0,0331.$ Эти параметры найдены нами интерпретацией данных по растворимости так, как это описано в работе [7]. На рис. 2, 3 представлены изотермы растворимости последних двух систем, вычисленные с тройными параметрами. Как видно, расчетные данные по растворимости хорошо согласуются с экспериментальными.



Рис. 2. Расчетные и экспериментальные данные растворимости в системе NaCl– $Na_2MoO_4 - H_2O$ при 25 °C





Рис. 3. Расчетные и экспериментальные данные растворимости в системе $Na_2CO_3 - Na_2MoO_4 - H_2O$ при 25 °C Fig. 3. Calculated and experimental solubilities of solids in the

system $Na_2CO_3 - Na_2MoO_4 - H_2O$ at 25 °C

Бинарные и тройные параметры Питцера, представленные в табл.1, и совокупность значений $ln\Pi P$ твердых фаз системы (табл. 2) образуют необходимый набор величин, которые позволяют осуществить прогнозирование растворимости в четверной системе NaCl–Na₂CO₃–Na₂MoO₄–H₂O при 25°C. Напомним, что при моделировании фазовой диаграммы растворимости системы мы исходили из того, что в данной системе кристаллизуются те же твердые фазы, что и в соответствующих тройных подсистемах.

Растворимость в нонвариантных точках

системы вычисляли решением трех нелинейных уравнений. Для расчета координаты одной из нонвариантных точек (E), в которой сосуществуют жидкая фаза и три твердые фазы (NaCl, Na₂MoO₄·2H₂O и Na₂CO₃·7H₂O), использовали систему:

 $lna(1,0,0,0; m_1,m_2,m_3) = ln \Pi P(NaCl) = 3,65$ $lna(0,1,0,7; m_1,m_2,m_3) = ln \Pi P(Na_2CO_3 \cdot 7H_2O) = -0,96$ $lna(0,0,1,2; m_1,m_2,m_3 = ln \Pi P(Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O) = 1,865$

Положение переходной точки P, в которой жидкая фаза находится в равновесии с твердыми фазами Na₂CO₃·10H₂O, Na₂CO₃·7H₂O и Na₂MoO₄·2H₂O, определяли решением уравнений:

 $\begin{aligned} & \ln a(0,1,0,10;\,m_1,m_2,m_3) = \ln \Pi P(Na_2CO_3\cdot 10H_2O) = -1,822 \\ & \ln a(0,1,0,7;\,m_1,m_2,m_3) = \ln \Pi P(Na_2CO_3\cdot 7H_2O) = -0,96 \\ & \ln a(0,0,1,2;\,m_1,m_2,m_3) = \ln \Pi P(Na_2MoO_4\cdot 2H_2O) = 1,20 \end{aligned}$

Для расчета моновариантных линий на диаграмме растворимости, соответствующих совместной кристаллизации двух солей, рассматривались системы двух уравнений фазового равновесия при задаваемом значении моляльности того солевого компонента, относительно которого раствор не насыщен. Так, например, для расчета кривой, соответствующей моновариантному равновесию жидкой фазы и твердых фаз NaCl и Na₂MoO₄·2H₂O, решалась система уравнений при задаваемой моляльности Na₂CO₃ в растворе:

 $lna(1,0,0,0; m_1,m_2,m_3) = ln \Pi P(NaCl) = 3,65$ $lna(0,0,1,2; m_1,m_2,m_3) = ln \Pi P(Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O) = 1,865$

Результаты компьютерных расчетов растворимости в системе NaCl–Na₂CO₃–Na₂MoO₄–H₂O при 25°C отражены в табл. 3 и на рис. 4 в виде прямоугольной диаграммы растворимости, где данные по растворимости солей представлены в виде индексов Йенеке солей. Как видно из рис. 4, диаграмма растворимости системы образована полями кристаллизации твердых фаз: NaCl, Na₂CO₃·10H₂O, Na₂CO₃·7H₂O и Na₂MoO₄·2H₂O. Диаграмма также включает пять линий трехфазных равновесий и две нонвариантные точки (*E* и *P*), составы которых соответствуют четырехфазным равновесиям.

Для проверки рассчитанной диаграммы растворимости нами были проведены экспериментальные исследования некоторых составов жидких фаз системы. Состав нонвариантного раствора E, с которым сосуществуют три твердые фазы NaCl, Na₂CO₃·7H₂O и Na₂MoO₄·2H₂O, определяли следующим образом. В реакционных сосудиках с мешалкой приготавливались растворы, отвечающие по составу рассчитанной точке E. Затем к растворам добавляли твердые фазы NaCl, Na₂CO₃ и Na₂MoO₄·2H₂O в различных соотноше-

Таблица З

Данные о компонентах раствора, соответствующие нонвариантным и моновариантным равновесиям в системах NaCl – Na₂CO₃ – Na₂MoO₄ – H₂O при 25 °C *Table 3*. Data for solution components corresponding to nonvariant and monovariant equilibria in NaCl –

		and equilation	
Na ₂ CO ₂	- Na-MoO4 -	- H ₂ O systems :	at 25 °C

		$_{2}O_{3} - N_{2}$	a_2 who O_4 –	$\mathbf{n}_2 \mathbf{O} \mathbf{s}_2$	ystems at 25°C	
	Сост	авы жид	цких фаз,			
N⁰/Nº	моль/кг H ₂ O		$a_{\rm w}$	Твердые фазы		
	NaCl	Na_2CO_3	Na ₂ MoO ₄			
1	2 922	2 592	0	0 7505	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O +$	
1	2,722	2,372	0	0,7505	+Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O	
2*	2,917	2,585	0	_	То же	
3	2,629	2,521	0,250	0,7506	-//-	
4	2,321	2,465	0,500	0,7507	-//-	
5	2,009	2,407	0,750	0,7505	-//-	
6	1,688	2,383	1,000	0,7506	-//-	
7	1,365	2,359	1,250	0,7506	-//-	
					$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O +$	
8	1,190	2,349	1,380	0,7506	$+Na_2CO_3\cdot7H_2O+$	
					+Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	
9	3,857	2,351	0	0,7119	NaCl+Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O	
10*	3,927	2,419	0	_	NaCl+Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O	
11	3,688	2,279	0,200	0,7081	То же	
12	3,519	2,215	0,400	0,7041	-//-	
13	3,349	2,157	0,600	0,6997	-//-	
14	3,178	2,105	0,800	0,6953	-//-	
1.7	2 1 60	0 100	0.011	0 60 40	NaCl+Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O+	
15	3,168	2,103	0,811	0,6949	+Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	
16**	3,14	2,214	0,877	_	То же	
17	1 500	0.004	1.007	0 7 10 6	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O+	
17	1,500	2,304	1,287	0,7426	$+Na_2CO_3\cdot7H_2O$	
18	2,0	2,235	1,135	0,7203	То же	
19	2,5	2,176	0,990	0,7151	-//-	
20	2,75	2,146	0,922	0,7071	-//-	
0.1	0	0.050	1.0.40	0.70.00	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O+	
21	0	2,252	1,949	0,7868	+Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	
					$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O_+$	
22*	0	2,218	1,987	—	$+Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$	
23	0.250	2.261	1.829	0.7798	Тоже	
24	0.500	2.275	1.710	0.7727	-//-	
25	0.750	2.297	1.591	0.7651	-//-	
26**	0.740	2.424	1.576	_		
27	1.000	2.324	1.474	0.7570	-//-	
28	1,250	2,358	1,358	0,7485	-//-	
29	4.602	0	1.292	0.7283	NaCl+Na2MoO4·2H2O	
30*	4.630	0	1.264	_	То же	
31	4,260	0,500	1,169	0,7211	-//-	
32**	4,040	0,888	1,111			
33	3,920	1,000	1,050	0,7135	-//-	
34	3,578	1,500	0,938	0,7053	-//-	
35	3,238	2,000	0,832	0,6967	-//-	
-	,	/	/ -	,		

Примечание: * экспериментальные данные, опубликованные в работах [1,2]; ** экспериментальные данные, полученные авторами настоящей работы

Note: * The experimental data published in [1,2]. ** The experimental data received by authors of the present paper



Рис. 4. Диаграмма растворимости системы NaCl–Na₂CO₃– Na₂MoO₄–H₂O при 25 °C (в индексах Йенеке); жирная линия

– расчетные данные, точки – данные эксперимента
 Fig. 4. The diagram of solubility of NaCl-Na₂CO₃-Na₂MoO₄-H₂O system at 25 °C (in indexes of Jänecke); a fat line – the calculated data; points - data of experiment

ниях. Сосудики со смесью твердых фаз и растворов термостатировались в водяном термостате при 25±0,1 °С. Смесь перемешивалась в течение 12-15 ч. Химический анализ жидкой фазы на содержание карбонат-ионов проводили методом кислотноосновного титрования [8]. Содержание молибдатионов определяли гравиметрическим методом, используя в качестве весовой формы молибдат свинца [9]. Перед осаждением молибдат-иона раствором ацетата свинца (II) в анализируемый раствор добавляли уксусную кислоту и кипятили для удаления карбонатов. Концентрацию хлорида натрия определяли по разности между суммой содержания солей («сухого остатка») и содержанием карбоната и молибдата натрия. В свою очередь, для определения «сухого остатка» насыщенные растворы подвергались высушиванию до сухих солей в сушильном шкафу при 90°С, а затем прокаливанием при температуре 150-180°С до постоянной массы. За конечный состав жидкой фазы нонвариантной точки принимали среднее значение результатов анализа в трех сосудиках.

Координата переходной точки *P* на диаграмме экспериментально не определялась из-за сложности приготовления комплекса фаз, состоящих из насыщенного раствора, находящегося в равновесии с тремя твердыми фазами, где помимо дигидрата молибдата натрия присутствовали одновременно десятиводный и семиводный карбонаты натрия.

Экспериментальное изучение составов точек на некоторых моновариантных линиях диаграммы растворимости системы проводили по ранее описанной схеме. Отличие состояло в том, что после приготовления насыщенных растворов, составы которых соответствовали отдельным точкам на моновариантных линиях, в них добавлялись две твердые фазы, относительно которых растворы должны быть насыщены.

Результаты определения растворимости в отдельных точках четверной системы показали (рис.4), что данные эксперимента достаточно хорошо согласуются с результатами термодинамического расчета.

ЛИТЕРАТУРА

 Каров З.Г., Мохосоев М.В. Растворимость и свойства растворов соединений молибдена и вольфрама: Справочник. / Под ред. А.Н. Киргинцева. Новосибирск: Наука. 1993. 174 с.;

Karov Z.G., M. Mokhosoev M.W. Solubility and properties of solutions of the compounds of molybdenum and tungsten. Handbook. / Ed. A.N. Kirgintsev. Novosibirsk: Nauka. 1993. 174 p. (in Russian).

 Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 1 Трехкомпонентные системы. Кн. 1. / Под ред. А.Д. Пельша. Л. 1973. С. 214; Handbook of experimental data on the solubility of multicomponent successful systems. V. 1. Three component successful and the solubility of multicomponent successful systems. V. 1. Three component successful and the solubility of multicomponent successful systems. V. 1. Three component successful and the solubility of multiman. The solution of the solution

component water-salt systems. V. 1. Three component systems. The book first. Edited by A. L. Pelshe. L.: Khimiya. 1973. P. 214 (in Russian).

 Чарыкова М.В., Чарыков Н.А. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. Санкт-Петербург: Наука. 2003. 262 с.;

Кафедра химической экологии

Charykova M.V., Charykov N.A. Thermodynamic modeling processes of an evaporite sedimentation. St.P.: Nauka. 2003. 262 p. (in Russian).

- 4. **Pitzer K.S., Mayogra G.** // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. N 19. P. 2300-2308.
- 5. **Peiper J.Ch., Pitzer K.S.** // J. Chem. Thermodynamics. 1982. V. 14. № 10. 1982. P. 613-638.
- Мирзоев Р.С., Лигидов М.Х., Кяров А.А., Шетов Р.А. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. 2008. Т. 6. С. 52 – 56;
 Mirzoev R.S., Ligidov M.Kh., Kyarov A.A., Shetov R.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Severo-Kavkazs Reg.: Estestv. Nauki. 2008. N 6. P.52-56 (in Russian).
- Мирзоев Р.С., Эльмесова Р.М., Шетов Р.А., Лигидов М.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 36-40;
 Mirzoev R.S., El'mesova R.M., Shetov R.A., Ligidov M.Kh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 9. P. 36-40 (in Russian).
- Кольтгоф И.М., Сендел В.А. Объемный анализ. М.-Л.: Госхимиздат. 1952. Т. 2. С.166; Koltgof I.M., Sendel W.A. Volume analysis. М.: Goskhimizdat. 1952. V. 2. P. 166 (in Russian).
- Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия. 1966. С. 361;
 Hillebrand W.F., Lundell G.E.F., Bright H.A. Hoffman D.I. Applied Inorganic Analysis: With Special Reference to the Analysis of Metals, Minerals, and Rocks. M.: Khimiya. 1966. P. 361 (in Russian).

УДК 544.353.21+544.353-128

В.В. Кириллов, А.Ю. Костюков

ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ЗАМЕРЗАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ

(Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Институт холода и биотехнологий) e-mail: gektar2@gmail.com

Для вычисления понижения температуры замерзания Δt водных растворов хлоридов натрия и калия впервые предложено учитывать ион-дипольное взаимодействие. Для этого в известную формулу был введён коэффициент K_s , который учитывает гидратацию ионов в первой координационной сфере и зависит от мольной доли несвязанного растворителя. Расчеты по формуле $\Delta t = i \cdot K_{kp} \cdot C_m \cdot K_s$ позволили получить значения понижения температуры замерзания растворов, максимально приближенные (в частности, для растворов CaCl₂), к их опытным значениям.

Ключевые слова: температура замерзания, растворы электролитов, гидратация, ион-дипольное взаимодействие

Температура замерзания (*t*₃) – важная характеристика растворов при их использовании в различных областях промышленности – холо-

дильной, пищевой, нефтехимической, а также в медицине, на транспорте, на спортивных сооружениях и т.д. [1,2]. Кроме того, значения изменения температуры замерзания растворов предоставляют важную информацию по коэффициентам активности ионов в растворе.

Опытное определение температуры замерзания – длительный и трудоемкий процесс. Если учесть, что эта характеристика определяется для серии растворов с разной концентрацией различных растворенных веществ, то становится понятно, что необходима формула, используя которую можно получить значения температуры замерзания, а значит, и понижение температуры замерзания раствора, по сравнению с температурой замерзания растворителя (Δt_3 , в дальнейшем Δt), максимально приближенные к опытным данным. В ряде случаев расхождение в значениях Δt , найденных расчетным методом и экспериментальным путем, может значительно отличаться и составляет 50% и более. Возможно, такое отличие объясняется тем обстоятельством, что из всех видов межчастичных взаимодействий изотонический коэффициент, входящий в формулу для расчета Δt , учитывает только межионные, a, например, ион-дипольные взаимодействия остаются без рассмотрения. Между тем, число молекул растворителя, связанное в первой координационной сфере с ионами растворенного вещества (координационное число), влияет на значение температуры замерзания по следующим причинам.

При сольватации мольная доля растворителя уменьшается, и в соответствии с законом Рауля, снижается давление пара над раствором. Уменьшение давления пара раствора приводит к понижению температуры замерзания раствора, а значит, к увеличению Δt [3].

В качестве объектов исследования были взяты водные растворы хлоридов натрия и кальция. Выбор данных электролитов был обусловлен тем обстоятельством, что водные растворы этих солей используются в качестве хладоносителей в холодильной технике.

Цель работы – ввести в расчетную формулу для вычисления Δt водных растворов NaCl и CaCl₂ коэффициент, который бы учитывал взаимодействия ион-диполь. Использование такой формулы дало бы возможность получить расчетные данные Δt растворов, которые лучше соответствуют их опытным значениям.

Как известно, понижение температуры замерзания раствора, по сравнению с температурой замерзания растворителя, связано с взаимодействием между частицами растворителя и растворенного вещества. Расчетные и экспериментальные данные по водным растворам электролитов свидетельствуют, что расчетные величины понижения температуры кристаллизации Δt , как правило, меньше опытных значений (отрицательное отклонение от закона Рауля). При положительных отклонениях от закона Рауля, напротив, расчетные величины ∆*t* больше опытных значений.

Положительные и отрицательные отклонения реальных растворов от закона Рауля обусловлены разными факторами. Если разнородные молекулы в растворе взаимно притягиваются с меньшей силой, чем однородные, то это облегчает переход молекул из жидкой фазы в газовую (по сравнению с чистыми жидкостями), и будут наблюдаться положительные отклонения от закона Рауля.

Понижение температуры замерзания раствора, содержащего электролит, по сравнению с температурой замерзания растворителя вычисляется по известной формуле:

$$\Delta t = i \cdot K_{\kappa p} \cdot C_m, \qquad (1)$$

где i – изотонический коэффициент, $K_{\kappa p}$ – криоскопическая постоянная растворителя, C_m – моляльная концентрация растворенного вещества.

Изотонический коэффициент вычисляли по значениям степени диссоциации, которую, в свою очередь, находили кондуктометрическим методом. Значения электропроводности растворов либо заимствовали из литературы [4], либо определяли опытным путем на кондуктометре «Анион 4120».

Нами было установлено, что несоответствие Δt опытным данным объясняется тем, что в формуле для расчета Δt не учитывается взаимодействие ион-растворитель. Для разбавленных растворов это отклонение не так ощутимо, но при увеличении концентрации соли, расхождения в понижении температуры замерзания становятся значительными. В табл. 1 и 2 представлены данные по значениям Δt , вычисленные по формуле (1) и найденные нами экспериментально. Приводятся величины ε ,% относительного расхождения между опытными и теоретическими значениями величины Δt ; указаны также значения изотонического коэффициента *i*.

Из табл. 1 и 2 следует, что различия в значениях $\Delta t_{\text{расч}}$ и $\Delta t_{\text{опыт}}$ усиливаются с увеличением концентрации растворенного вещества. Следует отметить, что даже при незначительной концентрации электролита эти различия составляют ~5%, что косвенно свидетельствует о необходимости учитывать ион-дипольное взаимодействие.

Для учета влияния ион-дипольного взаимодействия нами предложен коэффициент K_s, значение которого можно вычислить, зная координационные числа ионов электролита в растворе и мольную долю растворенного вещества. Тогда нахождение изменения температуры замерзания будет производиться по формуле:

$$\Delta t = i \cdot K_{\kappa \rho} \cdot C_m \cdot K_s, \qquad (2)$$

где K_s – коэффициент, учитывающий ион-дипольное взаимодействие.

Таблица 1

Сравнение понижения температуры замерзания для растворов NaCl, найденной экспериментально и вычисленной расчётным методом

Table 1. Comparison of freezing point decrease for solutions of NaCl found experimentally and calculated by computational method

computational method				
С _т , моль/кг	i	∆t _{расч} , град	∆t _{опыт} , град	ε,%
0,104	1,91	0,350	0,359	2,51
0,189	1,86	0,623	0,641	2,80
0,612	1,75	1,92	2,00	3,92
1,06	1,68	3,19	3,38	8,87
2,00	1,55	5,80	7,30	20,5
2,70	1,51	7,60	9,80	22,4
3,00	1,48	8,30	11,0	24,5
4,00	1,42	10,6	15,1	29,8

Таблица 2

Сравнение понижения температуры замерзания для растворов CaCl₂, найденной экспериментально и вычисленной расчётным методом

 Table 2. Comparison of freezing point decrease for solutions of CaCl₂ found experimentally and calculated by computational method

C _m ,	i	Δt_{pacy} ,	$\Delta t_{\text{опыт}},$	e %
моль/кг	i	град	град	0,70
0,177	2,72	0,898	0,834	7,66
0,379	2,59	1,83	1,81	1,19
0,471	2,53	2,22	2,27	1,94
0,561	2,51	2,62	2,73	3,96
0,791	2,43	3,58	3,95	9,48
0,837	2,41	3,75	4,21	10,8
1,57	2,23	6,50	8,63	24,6
2,54	2,06	9,74	15,2	36,0
3,26	1,96	11,9	20,0	40,4
3,99	1,88	14,0	25,0	44,1
4,50	1,84	15,4	30,0	48,8
5,11	1,79	17,0	35,0	51,4
5,83	1,74	18,9	40,0	52,8
6,47	1,69	20,4	45,0	54,7
7,05	1,67	21,9	49,8	56,0

Фактически коэффициент K_s , учитывающий ионную гидратацию, равен $K_s = C'_m/C_m$, где C'_m - моляльная концентрация с учетом сольватации; здесь и далее индекс ' будет относиться к параметрам раствора с учетом сольватации.

В процессе сольватации часть молекул растворителя связывается ионами электролита, в результате мольная доля несвязанного растворителя становится меньше, по сравнению с мольной долей растворителя без учета ион-дипольного взаимодействия.

Моляльную концентрацию можно найти, зная мольную долю растворенного вещества:

$$C_m = \frac{N_{conb} \cdot 1000}{(1 - N_{conb}) \cdot M_{p-ng}}$$
(3)

Количество воды (v_{H2O}) связанной ионами соли можно рассчитать, если известны координационные числа ионов. Значения координационных чисел ионов зависят от метода определения, среди которых можно выделить как расчетные (метод молекулярной динамики, метод Монте-Карло), так и экспериментальные (ЯМР, ультразвуковой, ИКС) [5,6].

$$v_{ce.H_2O} = y v_{K^{x+}} \cdot n_s + x v_{A^{y-}} \cdot n_s, \qquad (4)$$

где K^{x+} и A^{y-} катион и анион с зарядом x и y соответственно.

Зная количество связанной воды и ее количество без учета гидратации, можно вычислить мольную долю соли в полученном растворе. Мольную долю растворенного вещества можно представить в виде соотношения:

$$N'_{CO,TU} = \frac{V_{CO,TU}}{V_{CO,TU} + v'_{H_2O}},$$
(5)

где N'_{conb} – мольная доля соли с учетом сольватации.

Учитывая изменение мольной доли растворенного вещества после учета сольватации, получим уравнения для нахождения коэффициента K_s :

$$K_{s} = \frac{C_{m}^{'}}{C_{m}} = \frac{\frac{N_{conb}^{'} \cdot 1000}{(1 - N_{conb}^{'}) \cdot M_{p-nn}}}{\frac{N_{conb}^{'} \cdot 1000}{(1 - N_{conb}^{'}) \cdot M_{p-nn}}} = \frac{(1 - N_{conb}^{'})N_{conb}^{'}}{N_{conb}^{'} \cdot (1 - N_{conb}^{'})} = , \quad (6)$$
$$= \frac{N_{p-nb}(1 - N_{p-nn}^{'})}{(1 - N_{p-nn}) \cdot N_{p-nn}}$$

Из формулы (6) следует, что коэффициент K_s влияющий на величину Δt , зависит от мольной доли растворителя с учетом его связывания ионами электролита.

Расчет понижения температуры замерзания

Расчет величины Δt приведём на примере раствора NaCl с моляльной концентрацией соли 2 моль/кг. Для этого раствора α составляет 0.51. Количество воды в данном растворе составляет 55.5 моль. Тогда рассчитываем мольную долю растворенного вещества, без учета сольватации

$$N_{cOUU} = \frac{V_{COUU}}{V_{cOUU} + V_{H_2O}} = \frac{2}{2 + 55.5} = 0.0347$$

Количество ионов соли в 1 кг растворителя находим по формуле:

$$v_{Na^+} = v_{Cl^-} = C_m \cdot \alpha \cdot m = 2 \cdot 0.55 \cdot 1 = 1.1$$

Тогда количество воды, связанной ионами растворенного вещества, определяется, исходя из предположения, что вокруг аниона и катиона образуется устойчивый комплекс, а количество молекул воды, окружающих ионы, будет равно их

координационным числам. Для расчета Δt нами были взяты следующие координационные числа:

$$n_{s}(\mathbf{Na^{+}}) = n_{s}(\mathbf{Cl^{-}}) = n_{s}(\mathbf{Ca^{2+}}) = 6$$

$$v_{ce.H_{2}O} = v_{Na^{+}} \cdot n_{s} + v_{Cl^{-}} \cdot n_{s} = 6 \cdot 2 \cdot 1.1 = 13.2 \text{ моль}$$

Количество оставшейся (не связанной) воды:

$$V_{H_2O} = V_{H_2O} - V_{c6.H_2O} = 55.5 - 13, 2 = 42.3$$
 моль

Мольная доля соли после учета процессов образования гидратированных ионов в растворе:

$$N'_{conu} = \frac{V_{conu}}{V_{conu} + V_{H_2O}} = \frac{2}{2 + 42.3} = 0.046$$

Коэффициент *К*_s вычисляем по формуле (6):

$$K_{s} = \frac{(1 - N_{conb})N_{conb}}{N_{conb} \cdot (1 - N_{conb})} = 1,34$$

В таком случае понижение температуры замерзания раствора NaCl с моляльной концентрацией 2 моль/кг будет равно:

 $\Delta t = i \cdot K_{kp} \cdot C_m \cdot K_s = 5.8 \cdot 1.34 = 7.8 \, \text{cpad}$

Значения $\Delta t'$ и параметров, с помощью которых их вычисляли, приводятся в табл. 3 и 4. В таблицах также даны опытные значения Δt и є',%

Таблица З

Понижение температуры замерзания водного раствора NaCl после учета ион-дипольного взаимодействия *Table 3.* Decrease in the freezing temperature of an aqueous solution of NaCl after accounting the iondipole interaction

		-								
С _т , моль/кг	N _{соли}	α	i	Δt _{расч} , град	Δt _{опыт} , град	ε,%	N′ _{соли}	Ks	∆t′ _{расч} , град	ε′,%
0,104	0,00187	0,91	1,91	0,350	0,359	2,51	0,00191	1,02	0,357	0,76
0,189	0,00339	0,86	1,86	0,623	0,641	2,80	0,00351	1,04	0,646	0,80
0,612	0,01090	0,75	1,75	1,92	2,00	3,92	0,01215	1,12	2,15	7,19
1,06	0,01872	0,68	1,68	3,19	3,38	8,87	0,02230	1,20	3,82	5,90
2,00	0,0347	0,55	1,55	5,80	7,30	20,5	0,0460	1,34	7,80	6,80
2,70	0,0463	0,51	1,51	7,60	9,80	22,4	0,0662	1,46	11,1	3,11
3,00	0,0512	0,48	1,48	8,30	11,0	24,5	0,0670	1,33	11,0	0
4,00	0,0672	0,42	1,42	10,6	15,1	29,8	0,1034	1,60	16,8	11,2

Как видно из таблиц, относительное расхождение в значениях Δt снизилось. Так для растворов NaCl с концентрацией 2,0 моль/кг относительное расхождение уменьшилось с 20,5 до 6,8%, а для раствора CaCl₂ с концентрацией 2,543 моль/кг с 36 до 9,8%.

Данные табл. 4 отражены на рисунке, на котором показаны значения *∆t*, найденные экспе-

Таблица 4

Понижение температуры замерзания водного раствора $CaCl_2$ после учета ион-дипольного взаимодействия *Table 4*. Decrease in a freezing temperature of an aqueous solution of $CaCl_2$ after accounting the ion-

dipole interaction

С _т , 10ль/кг	N _{соли}	α	i	∆t _{расч} , град	∆t _{опыт} , град	ε,%	$N'_{\rm coлu}$	K_s	∆t′ _{расч} , град	ε′,%
0,177	0,0032	0,86	2,72	0,898	0,834	7,66	0,0033	1,03	0,929	11,3
0,379	0,0068	0,80	2,59	1,83	1,81	1,19	0,0073	1,07	1,96	8,26
0,471	0,0084	0,77	2,53	2,22	2,27	1,94	0,0091	1,08	2,41	6,38
0,561	0,0100	0,76	2,51	2,62	2,73	3,96	0,0110	1,10	2,89	5,74
0,791	0,0140	0,72	2,43	3,58	3,95	9,48	0,0160	1,14	4,08	3,14
0,837	0,0149	0,7	2,41	3,75	4,21	10,8	0,0170	1,15	4,30	2,22
1,57	0,0275	0,61	2,23	6,50	8,63	24,6	0,0344	1,26	8,21	4,82
2,54	0,0438	0,53	2,06	9,74	15,2	36,0	0,0607	1,41	13,7	9,80
3,26	0,0555	0,48	1,96	11,9	20,0	40,4	0,0817	1,51	18,0	9,77
3,99	0,0670	0,44	1,88	14,0	25,0	44,1	0,1039	1,61	22,6	9,78
4,50	0,0749	0,42	1,84	15,4	30,0	48,8	0,1199	1,68	25,8	13,8
5,11	0,0843	0,39	1,79	17,0	35,0	51,4	0,1401	1,77	30,1	13,9
5,83	0,0950	0,37	1,74	18,9	40,0	52,8	0,1646	1,88	35,5	11,3
6,47	0,1043	0,35	1,69	20,4	45,0	54,7	0,1846	1,94	39,6	11,9
7,05	0,1126	0,34	1,67	21,9	49,8	56,0	0,2061	2,05	44,8	10,0

риментально и вычисленные по формулам (1) и (2).

Из рисунка следует, что значения Δt рассчитанные по формуле (2) с учетом ион-дипольного взаимодействия, значительно лучше опсывают данные опыта. При этом, если при увеличении концентрации CaCl₂ расчетные значения Δt , вычисленные по формуле (1), все больше отклоняются от их опытных величин, то расчетные значения $\Delta t'$, вычисленные по формуле (2), удовлетворительно ($\epsilon \approx 10\%$) совпадают с экспериментальными данными Δt во всем диапазоне концентраций электролита.

Как видно из таблиц и рисунка, после введения в расчетную формулу нахождения Δt коэф-

фициента *K_s*, учитывающего иондипольное взаимодействие в растворе, приводит к значительному уменьшению относительного отклонения, особенно для концентрированных растворов, хотя и остается свыше 10%. Такое значительное расхождение между опытными и расчетными данными, возможно, обусловлено тем, что при высоких

концентрациях электролита (свыше 4 моль/кг) следует учитывать образование сольватокомплексов не только в первой координационной сфере, но и в области дальнего окружения.

Эффективность данного подхода к определению понижения температуры замерзания заключается в том, что рассматривается еще один вид взаимодействия - ион-дипольное. Учет этого взаимодействия посредством введения коэффициента K_s , дал возможность получить Δt замерзания в значительно большей степени приближенные к их опытным значениям, по сравнению со значениями Δt полученными по формуле (1).



Рис. Понижение температуры замерзания водного раствора CaCl₂ в зависимости от концентрации электролита

Fig. Decrease in a freezing temperature of an aqueous solution of $CaCl_2$ depending on the concentration of the electrolyte

ЛИТЕРАТУРА

 Кириллов В.В., Сивачев А.Е. В сб. «Фундаментальные исследования и инновации в национальных исследовательских университетах». Материалы всероссийской научно-методической конференции. Том 3. СПб.: Изд-во Политехнического ун-та. 2012. С. 22-23; **Kirillov V.V., Sivachev A.E.** Problem of determining the freezing temperature refrigerants. In "Fundamental research and innovation in the national research universities." All-Russian Scientific Conference. Volume 3. SPb.: Polytechnical University. 2012. P. 22-23 (in Russian).

- Кириллов В.В., Макашев Ю.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009.Т. 52. Вып. 2. С. 43-47; Kirillov V.V., Makashev Yu.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2009. V. 52. N 2. P. 43-47 (in Russian).
- Кириллов В.В. Теоретические основы создания и оптимизации свойств хладоносителей для систем косвенного охлаждения. Автореф. дис. ... д.т.н. СПб. ГУН и ПТ. 2009. С. 7-8;

Kirillov V.V. The theoretical basis for the creation and optimization of the properties of refrigerants for indirect systems. Extended abstract of doctor dissertation for technical science. St. Petersburg, 2009. P. 7-8 (in Russian).

 Новый справочник химика и технолога. Том 4. Химическое равновесие. Свойства растворов. Ред. С.А.Симанова. СПб.: НПО «Профессионал». 2007; 650 с. New Handbook of chemical and process engineer. V. 4.

Chemical equilibrium. Properties of solutions. Ed. S.A.Simanova. St.Pb.:NPO "Professional". 2007. 650 p (in Russian).

 Ионная сольватация. /Под ред. Г.А.Крестова. М.:Наука. 1987. 320 с;

Ion solvation. /Ed. G.A. Krestov. M.: Nauka. 1987. 320 p.

 Сергиевский В.В., Рудаков А.М., Линшитц А.Г. Термодинамика бинарных водных растворов гидрофильных электролитов. М.: Наука. 1995;

Sergievsky V.V., Rudakov A.M., Linshitts A.G. Thermodynamics of binary hydrophilic aqueous solutions of electrolytes. M.: Nauka. 1995 (in Russian).

А.Н. Лопанов, Е.А. Фанина, И.В. Прушковский

АГРЕГАЦИЯ ДИСПЕРСИЙ ГРАФИТА В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова) e-mail: alopanov@yandex.ru

Представлена модель электропроводности гетерогенной системы карбонатов щелочноземельных металлов и дисперсий графита. Электрические свойства гетерогенных дисперсий графитов в карбонатах щелочноземельных металлов зависят от нескольких основных параметров. Наиболее важными из них являются степень агрегации электропроводящих частиц и электрическая проводимость единичного агрегата.

Показано, что пороговая концентрация электрической проводимости для карбонатов щелочноземельных металлов, равная 0,050, существенно ниже пороговой концентрации электрической проводимости для жидкостных систем дисперсий графита в электролитах, равной 0,15, что обусловлено более высоким значением постоянной Гамакера.

Определена эффективная энергия активации электрической проводимости для дисперсий графитов в карбонатах щелочноземельных металлов. Показано, что энергия активации электрической проводимости возрастает с 3 до 7 кДж/моль при увеличении массовой доли дисперсий графита от 0,10 до 0,75.

Ключевые слова: электропроводность, агрегация, постоянная Гамакера, энергия активации

Гетерогенные системы с электропроводящей фазой из графитов применяют при создании материалов и изделий с заданным электрическим сопротивлением, например, в специальных контурах заземления линий электропередач, обогревательных панелей, других функциональных устройствах. Указанные изделия и конструкции не являются дефицитными и совместимы с системами жизнедеятельности, обладают приемлемыми экологическими характеристиками. Кроме того, исследования электрических характеристик позволяют получить информацию о строении гетерогенной системы. Таким образом, работа является актуальной при создании технологии производств материалов и изделий с заданным электрическим сопротивлением, а также в исследованиях процессов агрегации дисперсной фазы.

Существуют несколько проблем при создании электрических функциональных устройств, основные из которых заключаются в создании адекватной модели электрической проводимости и обеспечении устойчивой работы нагревательных систем.

Для решения этих проблем в настоящей работе проводили исследования электрической проводимости дисперсий графита в карбонатах щелочноземельных металлов MgCO₃, CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃. Для проведения исследований использовали графит марки ГС-2 (ГОСТ 17022–81). Дисперсии графита рассеивали на ситах, отбирали фракцию 20-50 мкм. Для проведения измерений

исходные материалы высушивали при 200 °C, формировали цилиндрические образцы под давлением 2·10⁸ Па диаметром 2·10⁻² м, длиной 1·10⁻² м. Измерения электрической проводимости осуществляли с помощью моста переменного тока при частоте 1000 Гц.

Несмотря на наличие различных моделей электропроводности дисперсных систем, существует проблема моделирования агрегации частиц токопроводящей фазы. Так, в моделях Вагнера, Де Ла Рю и Тобиаса, Воета (Wagner R.W.; De La Rue R.E.and Tobias C.W.; Voet A. J.), созданным в 1914-1960 г., предполагали, что частицы электропроводящей среды расположены в гетерогенной среде хаотично, уравнения (1-3). Анализ этих моделей представлен в работе [1]:

$$\sigma = \sigma_1 \frac{1+2\varphi}{1-\varphi} \tag{1}$$

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{(1-\varphi)^3} \tag{2}$$

$$\sigma = \sigma_1 (1 + 3m\varphi) \tag{3}$$

Здесь σ , σ_1 , σ_2 – соответственно электрическая проводимость гетерогенной системы, дисперсионной среды, дисперсной фазы, $Om^{-1} \cdot m^{-1}$; φ – объемная доля дисперсной фазы; m – коэффициент, учитывающий форму частиц.

Расчеты электрической проводимости гетерогенных систем, выполненные по моделям Буссиана, Арчи, Гловера, Бигалки, Рунге (Bussian, Arche, Glover, Bigalke, Runge), созданным в 19802000 г., также не дают соответствия между расчетом и экспериментом, так как в моделях не учтена агрегация частиц и возникновение новых линий тока гетерогенной системы. В качестве примера можно привести модели Буссиана [2], Гловера, Рунге [3], в которых нет параметров, характеризующих агрегацию частиц:

$$\varphi = \left[\frac{(\sigma - \sigma_2)}{(\sigma_1 - \sigma_2)}\right] \left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right)^{(m-1)/m}$$
(4)

$$\sigma = \sigma_1 (1 - \varphi)^{\left(\lg \left(1 - \varphi^m \right) \right) / \left(\lg \left(1 - \varphi \right) \right)} + \sigma_2 \varphi^m \tag{5}$$

$$\sigma = \sigma_{\rm I} \left(1 + \frac{3\varphi}{1 - \varphi - 0.523\varphi^{10/3}} \right) \tag{6}$$

Создание модели электрической проводимости гетерогенной системы на основе графита [1, 3] с учетом агрегации частиц графита нельзя признать удовлетворительными – в указанных системах не учтены поверхностные свойства дисперсной фазы.

Так как электрическая проводимость гетерогенных систем зависит от многих факторов формы и размеров частиц, рассеивания носителей тока в местах контактов, частоты приложенного поля, адсорбции компонентов дисперсионной среды [4-8], в работе [9] представлена топологическая модель электрической проводимости гетерогенной системы в виде куба, в котором расположены токопроводящие элементы кубической формы. Анализ модели показал, что, независимо от степени дисперсности, при одинаковом содержании дисперсионной фазы гетерогенные системы являются топологическими инвариантами относительно электрической проводимости. В зависимости от содержания дисперсной фазы получены гомеоморфные отображения, в которых электрическая проводимость равна:

$$\sigma = \sigma_2 \left[\frac{\sigma_1 \cdot (\alpha C)^{\frac{2}{3}}}{\sigma_1 + (\sigma_2 - \sigma_1) \cdot (\alpha C)^{\frac{1}{3}}} - (\alpha C)^{\frac{2}{3}} + 1 \right]$$
(7)

Здесь а – отношение плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы, *С* – массовая доля дисперсной фазы.

Выполненные теоретические расчеты показали [9], что агрегация частиц играет важную роль в расчетах электрической проводимости дисперсионной среды. Если агрегация частиц происходит таким образом, что частицы фазы, проводящей электрический ток, агрегированы в виде кубических элементов произвольного размера, топологическая инвариантность гетерогенной системы относительно электрической проводимости сохраняется. Частицы, имеющие вытянутую форму вдоль линий тока, способствуют сильному увеличению электрической проводимости гетерогенной системы вблизи концентраций дисперсной фазы, равных $1/\lambda^2 \alpha$, где λ – отношение длины частицы к ее поперечному размеру (ребро параллелепипеда, диаметр цилиндра и т.д.). С учетом асимметрии частиц уравнение для электрической проводимости гетерогенной системы имеет вид:

$$\sigma = \sigma_2 \left[\frac{\sigma_1 \cdot \left(\alpha C_{\lambda} \right)^{\frac{2}{3}}}{\sigma_1 + \lambda \cdot \left(\sigma_2 - \sigma_1 \right) \cdot \left(\alpha C \right)^{\frac{1}{3}}} - \left(\alpha C_{\lambda} \right)^{\frac{2}{3}} + 1 \right]$$
(8)

В общем уравнении для расчета электрической проводимости дисперсионной системы учтено изменение электрической проводимости дисперсионной среды f(n, C) от степени дисперсности n и массовой доли дисперсной фазы. Так, если токопроводящая фаза заполняется агрегированными частицами в виде параллелепипедов, то зависимость f(n, C) равна: $\sigma_2 + 1/\lambda_2(\sigma_1 - \sigma_2)$.

В исследуемой гетерогенной системе карбонат щелочноземельного металла – графит электрическая проводимость является функцией нескольких параметров, в частности, происходит изменение удельной электрической проводимости между агрегатами частиц – удельная электрическая проводимость прослойки между агрегированными частицами f(n, C) меняется вследствие изменения расстояния между частицами.

Одним из важных свойств указанных систем при условии $\sigma_2 >> \sigma_1$ является наличие пороговой концентрации $C_{\text{мин.}}$, превышение которой приводит к сильному возрастанию электрической проводимости вследствие образования сплошных цепочных структур – линий тока. Расчеты пороговой концентрации в работе могут быть выполнены на основе следующих рассуждений. Для расчета $C_{\text{мин.}}$ выделим элемент кубической формы внутри анизотропной среды и определим пороговую концентрацию из условий образования цепочной структуры внутри куба, предполагая, что частицы, проводящие электрический ток имеют сферическую форму и плотно упакованы вдоль ребра куба:

$$r \cdot m = a; v = (N)^{1/3} = (a/r) \cdot (3d_2 / 4\pi d_1)^{1/3};$$

 $C_{MUH_1} = \pi d_1 / 6d_2$

Здесь *r*, *a* – соответственно радиус токопроводящей частицы, длина ребра куба, м; *m* – число частиц плотной упаковки вдоль ребра куба; $C_{{\scriptscriptstyle M}{\scriptstyle UH}}$ – массовая доля токопроводящей фазы; d_1 , d_2 – соответственно плотность токопроводящих частиц, гетерогенной среды, кг/м³.

Для системы графит – карбонат щелочноземельного металла массовая доля образования сплошных цепочных структур в соответствии с уравнением (9) равна 0,38; 0,40; 0,31; 0,27 (плотности MgCO₃, CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃, соответственно, равны 3000, 2930, 3700, 4300 кг/м³, плотность графита 2200 кг/м³). В действительности пороговая концентрация частиц графита находится в области 0,050–0,080 (мас.) (рис. 1).



Рис. 1. Зависимость электрической проводимости дисперсий графита от их содержания в карбонатах щелочноземельных металлов: *1* – *4* соответственно, карбонаты бария, стронция, магния, кальция

Fig. 1. The dependence of the electrical conductivity of graphite dispersions depending on their content in carbonates of alkaline earth metals: 1-4 barium carbonate, strontium, magnesium, calcium, respectively

Для всех исследуемых систем наблюдали существенное увеличение проводимости при массовых долях графита более 0,050. Таким образом, при массовой доле токопроводящего компонента менее 0,27 – 0,38 возможно образование сплошных цепочных линий тока – случайных резисторов, которые увеличивают электрическую проводимость системы, что невозможно объяснить в рамках модели с равномерным распределением частиц по объему.

Исследования структуры карбонатов, выполненные методом микроскопии, подтверждают наличие агрегатов в гетерогенной системе. На микрофотографиях видны цепочные структуры из агрегатов графита, проводящие электрический ток (рис. 2).

Частицы графита по форме похожи на элементы кубической формы и при равномерном распределении по объему вещества расстояние между частицами равно:

$$h = r \left[\frac{1 - \left(C \rho_{12} / \rho_1 \right)^{\frac{1}{3}}}{\left(C \rho_{12} / \rho_1 \right)^{\frac{1}{3}} - r} \right]; \quad \left(C \rho_{12} / \rho_1 \right)^{\frac{1}{3}} - r \succ 0 \quad (9)$$

Здесь h – расстояние между частицами, проводящими электрический ток, м; C – массовая доля частиц; r – длина ребра куба частицы, м; ρ_1 , ρ_{12} – плотность графита и электропроводящей системы соответственно, кг/м³.



Рис. 2. а – Схема, поясняющая образование цепочных электропроводящих структур и концентрационного порога электрической проводимости; б, в – микрофотографии частиц графита в

в

карбонате кальция при их содержании 0,02; 0,1 (мас.) Fig. 2. a - Diagram showing the formation of chain-conductive structures and the concentration threshold of electrical conductivity, б, в - micrographs of graphite particles in the calcium carbonate at their content of 0.02, 0.1 (w)

nate at their content of 0.02, 0.1 (w)

Условие уравнения (9) $(C\rho_{12}/\rho_1)^{1/3} - r > 0$ определяет границы его применения – число частиц должно быть более одной.

В соответствии с уравнением (9), при массовой доле электропроводящего компонента, равной 0,050, среднее расстояние между частицами размерами 50 мкм при их равномерном распределении по объему равно 122 мкм. По теории ДЛФО [10] энергия притяжения между частицами графита определяется по уравнению:

$$W = -\frac{A \cdot S}{12\pi h^2} \tag{10}$$

Здесь *А* – постоянная Гамакера, Дж; *S* – площадь взаимодействующих частиц графита, м².

Если расстояние между частицами графита равно 122 мкм, энергия притяжения составит $3 \cdot 10^{-21}$ Дж, что существенно меньше средней кинетической энергии частицы при обычном перемешивании смеси – 10^{-9} Дж (скорость движения частицы $5 \cdot 10^{-2}$ м/с). Таким образом, для образования цепочной структуры частицы должны подходить друг к другу на расстояние не менее 10^{-9} м (1 нм). При указанной толщине прослойки энергия взаимодействия между частицами графита будет соизмерима с кинетической энергией движения частиц.

Следует обратить внимание, что пороговая концентрация электрической проводимости для карбонатов щелочноземельных металлов, равная 0,050 существенно ниже пороговой концентрации электрической проводимости для жидкостных

систем дисперсий графита в электролитах, равной 0,15 [11]. Вероятно, это обусловлено более высоким значением постоянной Гамакера. Для вакуума и воздушной среды постоянная Гамакера находится в пределах от $3 \cdot 10^{-19}$ до $6 \cdot 10^{-19}$ Дж, а для жидкой фазы постоянную Гамакера оценивают на уровне 1,5 $\cdot 10^{-21}$ Дж [12,13].

Проблема устойчивой работы нагревательных систем решается путем создания положительного температурного коэффициента электрического сопротивления. Так, электрическая проводимость дисперсий графитов в карбонатах магния и кальция с повышением температуры увеличивается, выходит на плато, а при температурах 650 – 700 К снижается (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость электрической проводимости дисперсий графита в карбонатах щелочноземельных металлов от температуры: 1 – 4 соответственно, карбонаты бария, стронция, магния, кальция

Fig. 3. The dependence of the electrical conductivity of graphite dispersions in carbonates of alkaline earth metals on the temperature: 1 - 4 barium carbonate, strontium, magnesium, calcium, respectively

Вероятно, снижение электрической проводимости дисперсий обусловлено переходом кристаллов карбоната магния и кальция в напряженное состояние (начало разложения карбонатов на оксиды металлов и оксид углерода (IV)). Таким образом, на основе указанных систем возможно создание достаточно надежных обогревательных систем с положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления. В указанных системах обогрева при нарушении параметров теплового обмена мощность тепловых потоков снижается или увеличивается.

В карбонатах стронция и бария электрическая проводимость дисперсий графита увеличивается до температур порядка 700 К, что обусловлено более высокой температурой разложения карбонатов стронция и бария, достигающей 1200 – 1500 К (рис. 3). Таким образом, указанные закономерности изменения электрической проводимости можно объяснить структурными изменениями, происходящими в карбонатах щелочноземельных металлов при повышении температуры.

Температурные закономерности электрической проводимости удовлетворительно интерполируются линейной зависимостью в координатах логарифм электрической проводимости – обратная температура (1/Т). Коэффициент корреляции равен 0,96 – 0,98 (рис. 4).



Рис. 4. Зависимость логарифма электрической проводимости для дисперсий графита в карбонатах щелочноземельных металлов от обратной температуры: 1 – 4 соответственно,

карбонаты бария, стронция, магния, кальция Fig. 4. The logarithm of the electrical conductivity of graphite dispersions in carbonates of alkaline earth metals on the inverse temperature: *1* – *4* barium carbonate, strontium, magnesium, calcium, respectively

Таким образом, зависимость удельной электропроводности от температуры отображается уравнением:

$$\sigma = \sigma_1 e^{-\Delta E_1/2RT} + \sigma_2 e^{-\Delta E_2/2RT}$$

Здесь σ – удельная электрическая проводимость системы, $Om^{-1} \cdot m^{-1}$; σ_1 – собственная удельная электрическая проводимость, $Om^{-1} \cdot m^{-1}$; σ_2 – примесная удельная электрическая проводимость, $Om^{-1} \cdot m^{-1}$; ΔE_1 , ΔE_2 – энергия активации собственной и примесной электрической проводимости, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль-град; T – абсолютная температура, К.

Первое слагаемое этого выражения отражает характер температурной зависимости собственной проводимости, а второе – примесной. При низких и сравнительно невысоких температурах проявляется, в основном, примесная проводимость. Поэтому величинами первого слагаемого в уравнении можно пренебречь. При высоких температурах существенна лишь собственная проводимость, и зависимость от температуры определяется только первым членом.

Эффективная энергия активации электрической проводимости находится в пределах 3–7 кДж/моль и увеличивается с повышением массовой доли электропроводящего компонента (рис. 5).

Е, кДж/моль



Рис. 5. Зависимость эффективной энергии активации электрической проводимости от массовой доли дисперсий графита: *1 – 4* соответственно, карбонаты бария, стронция, магния, кальция

Fig. 5. The effective activation energy of the electrical conductivity vs the mass fraction of graphite dispersions: 1 - 4 barium carbonate, strontium, magnesium, calcium, respectively

Действительно, с увеличением массовой доли электропроводящего компонента возрастает количество контактов по линии тока, что приводит к увеличению энергии активации.

выводы

Электрические свойства гетерогенных на основе дисперсий графитов в карбонатах щелочноземельных металлов зависят от нескольких основных параметров. Наиболее важными из них являются степень агрегации электропроводящих частиц и электрическая проводимость единичного агрегата.

Проведен анализ различных моделей, показано, что наиболее перспективными являются топологические и статистические модели электрической проводимости угольных гетерогенных систем, в которых возможно определять параметры агрегации частиц.

Представлена феноменологическая модель, позволяющая интерполировать электрическую проводимость угольной гетерогенной системы в зависимости от концентрации и агрегации частиц токопроводящей фазы. Показано, что пороговая концентрация электрической проводимости для карбонатов щелочноземельных металлов, равная 0,050, существенно ниже пороговой концентрации электрической проводимости для жидкостных систем дисперсий графита в электролитах, равной 0,15, что обусловлено более высоким значением постоянной Гамакера.

Определена эффективная энергия активации электрической проводимости для дисперсий графитов в карбонатах щелочноземельных металлов. Показано, что энергия активации электрической проводимости возрастает с 3 до 7 кДж/моль при увеличении массовой доли дисперсий графита от 0,10 до 0,75. С увеличением массовой доли электропроводящего компонента возрастает количество контактов по линии тока, что приводит к увеличению энергии активации.

ЛИТЕРАТУРА

- Ревезенский В.М., Гродский А.С. // Коллоидный журнал. 1983. Т. XLV. № 5. С. 943–948; Revezensky V.M., Grodsky A.S. // Kolloid Zhurn. 1983. T. XLV. № 5. P. 943-948 (in Russian).
- Bussian A.E. // Geophysics. 1983. V. 48. N 9. P. 1258– 1268.
- Ревезенский В.М., Гродский А.С. // Коллоидный журнал. 1983. Т. XLV. № 6. С. 1130–1133; Revezensky V.M., Grodsky А.S. // Kolloid Zhurn. 1983. T. XLV. № 6. Р. 1130-1133 (in Russian).
- Лопанова Е.А. // Тез. докл. научн. конф. Проблемы и пути создания композиционных материалов и технологий из вторичных минеральных ресурсов. Н.: Изд-во. 2003. С. 154–159;

Lopanova E.A. // Abstracts of Reports of Scientific Conf. Problems and ways of creation of composite materials and technologies from secondary mineral resources. N: Acad. 2003. P. 154-159 (in Russian).

- 5. **Фигуровский Н.А., Смирнов Н.А.** // ЖФХ. 1941. № 6. С. 760–766;
 - **Figurovsky N.A., Smirnov A.M.** // Zhurn. Phyz.. Khim. 1941. N 6. P. 760-766 (in Russian).
- Зубкова Ю.Н., Лопанов А.Н. // Укр. хим. журнал. 1980. № 9. С. 921–923;
 Zubkova Y.N., Lopanov A.N. // Ukrainian Khim. Zhurn. 1980. № 9. Р. 921-923 (in Russian).
- Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химические поверхности полупроводников. М.: Наука. 1973. 339 с.; Volkenstein F.F. Physical chemistry of semiconductor surfaces. M: Nauka.1973. 339 p. (in Russian).
- Киселёв В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука. 1970. 399 с.;
 Kiselev V.F. Surface phenomena in semiconductors and insulators. M.:Nauka. 1970. 399 p. (in Russian).
- Лопанов А.Н. // Тез. докл. науч. конф. Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии. Б. 2007. С. 163–166;
 Lopanov A.N. // Abstracts of Reports. of Sci. Conf. Scientific research, nano-and resource-saving technologies in a construction industry. 2007. P.163-166. (in Russian).
- Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука. 1985. 398 с.;

Deryaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. Surface Forces. M.: Nauka. 1985. 398 p.(in Russian).

- Фанина Е.А., Лопанов А.Н. // Химия твердого топлива. 2012. № 4. С. 66–69;
 Fanina E.A., Lopanov A.N. // Khim. Tverdogo Topliva.
- 2012. N 4. P. 66-69 (in Russian). 12. Дедков Г.В., Конаметов А.А., Дедкова Е.Г. // Журнал
- технической физики. 2009. Т. 79. Вып. 2. С. 80–85;

Кафедра безопасности жизнедеятельности

Dedkov G.V., Konametov A.A., Dedkova E.G. // Zhurn. Tekh. Phyz. 2009. T. 79. V. 2. P. 80-85 (in Russian).

 Фролов Ю.Г., Гродский А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия. 1986. 216 с.; Frolov Yu.G., Grodsky A.S. Laboratory works and tasks on colloid chemistry. M.:Khimiya. 1986. 216 p. (in Russian)..

УДК 54-165:537.621:541.18.02

Н.А. Жук, Н.В. Рожкина

ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ СОСТАВА НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ві₃NbO₇

(Сыктывкарский государственный университет) e-mail: nzhuck@mail.ru

Установлено, что дефицит атомов ниобия в катионной подрешетке ниобата висмута приводит к понижению температуры фазовых превращений и сужению температурного интервала образования тетрагональной фазы. Удельная электропроводность твердых растворов Bi₃Nb_{1-x/3}O_{7-Δ} кубической модификации на два порядка выше по сравнению с электропроводностью ниобата висмута и твердыми растворами с дефицитом по висмуту.

Ключевые слова: ниобат висмута, фазовый переход, нестехиометрия состава, диэлектрическая проницаемость, общая удельная электропроводность

Ниобат висмута Bi_3NbO_7 с флюоритоподобной структурой характеризуется низкими значениями тангенса диэлектрических потерь ~10⁻³ (1МГц) и высокой диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 100$ [1]. Материалы на основе ниобата висмута и его твердых растворов используются в качестве диэлектрической прослойки в монолитных конденсаторах и фильтрах, состоящих из слоев керамики и легкоплавких проводников [1-7].

Кристаллическая структура ниобата висмута описывается пространственной группой Fm3m с параметром элементарной ячейки а = 0,547 нм. Атомы висмута и ниобия статистически распределены в одной системе кристаллографических позиций [8-10]. Ранее установлено, что при 1103–1123 К ниобат висмута испытывает реконструктивный фазовый переход из кубической фазы в тетрагональную, а затем в кубическую при температуре 1223–1253 К [11-14]. Следует ожидать, что количественное соотношение атомов ниобия и висмута в элементарной ячейке влияет на распределение атомов в подрешетках и, как следствие, на процесс фазообразования и электрофизические свойства. В связи с этим, проведены исследования области гомогенности твердых растворов ниобата висмута с дефицитом атомов висмута или ниобия и влияния нестехиометрии состава на фазовые превращения и электрофизические свойства ниобата висмута.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследованы твердые растворы вычитания $Bi_{3-x}NbO_{7-\Delta}$ и $Bi_3Nb_{1-x/3}O_{7-\Delta}$ при $x \le 1,5$. Согласно результатам рентгенофазового и микрозондового анализов образцов, синтезированных при 1273 К, твердые растворы $Bi_{3-x}NbO_{7-\Delta}$ однофазны при $x \le 0,3$ и $Bi_3Nb_{1-x/3}O_{7-\Delta}$ при $x \le 1,5$ (таблица).

<i>Table</i> . Phase composition of studied samples							
Состав	Фазовый	Параметр элементарной					
образца	состав	ячейки Bi ₃ NbO ₇ <i>a</i> , нм					
Bi ₃ NbO ₇	Bi ₃ NbO ₇	0,5479 [11]					
Bi _{2.7} NbO _{7-Δ}	Bi ₃ NbO ₇	0,5469					
Pi NhO	$Bi_5Nb_3O_{15}$,						
$\mathbf{D1}_{2.1}\mathbf{N00}_{7-\Delta}$	Bi ₃ NbO ₇						
Bi _{1.5} NbO _{7-Δ}	Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅						
Bi ₃ Nb _{0,9} O _{7-Δ}	Bi ₃ NbO ₇	0,5474					
Bi ₃ Nb _{0,7} O _{7-Δ}	Bi ₃ NbO ₇	0,5511					
$Bi_3Nb_{0,.5}O_{7-\Delta}$	Bi ₃ NbO ₇	0,5521					

Таблица Фазовый состав исследованных образцов Table Phase composition of studied samples



Рис. 1. Дифрактограммы твердых растворов Ві_{2.7}NbO_{7-∆} (1), Ві₃NbO₇ (2), Ві₃Nb_{0.9}O_{7-∆} (3), синтезированных при температуре 800 – 1000 °C Fig. 1. X-ray patterns of Ві_{2.7}NbO_{7-∆} (1), Ві₃NbO₇ (2),

Bi₃Nb_{0.9}O_{7- Δ} (3) solud solution synthesized at temperatures of 800 - 1000 °C

Параметр элементарной ячейки твердых растворов $Bi_3Nb_{1-x/3}O_{7-\Delta}$ с увеличением индекса х возрастает от 0,547 нм (x = 0,3) до 0,552 нм (x = 1,5). При недостатке висмута в катионной подрешетке более чем на 10 мольных процентов в качестве примесной фазы проявляется ниобат висмута $Bi_5Nb_3O_{15}$ или его твердые растворы.

Методом атомно-эмиссионной спектрометрии установлено, что содержание атомов висмута и ниобия в образцах твердых растворов соответствует заданному стехиометрическому составу, а расхождения входят в погрешность химического анализа. Влияние нестехиометрии состава на процесс фазообразования исследовали на образцах с дефицитом атомов по висмуту и ниобию в пределах 10 мольных процентов. На основании данных рентгенофазового анализа, фазовый переход Bi₃Nb_{0,9}O_{7-Δ} кубической модификации в тетрагональную фазу наблюдается при температуре, близкой к 1073 К, и снова в кубическую – при Т≈1123 К, тетрагональная фаза твердого раствора Ві_{2,7}NbO_{7-Δ} образуется в температурном интервале 1123 – 1253 К (рис. 1). По-видимому, дефицит атомов ниобия в катионной подрешетке приводит к смещению температуры фазового превращения кубической в тетрагональную модификацию в область низких температур и сужению температурного интервала образования тетрагональной фазы. Напротив, избыток ниобия не оказывает заметного влияния на температуру фазового превращения, но при этом температурный интервал образования тетрагональной фазы становится шире, чем для ниобата висмута.

Исследование электрофизических характеристик проведено на образцах твердых растворов вычитания $Bi_3Nb_{1-x/3}O_{7-\Delta}$ (x $\leq 1,5$) и $Bi_{2,7}NbO_{7-\Delta}$ кубической модификации, синтезированных при 1023 К. На основании измерений проводимости и тангенса диэлектрических потерь в температурном интервале 313 К – 1243 К рассчитаны значения диэлектрический проницаемости и удельной электропроводности, построены их температурные зависимости (рис. 2, 3).



Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости твердых растворов $Bi_3Nb_{0.5}O_{7-\Delta}$ (1), $Bi_3Nb_{0.7}O_{7-\Delta}$ (2), $Bi_3Nb_{0.9}O_{7-\Delta}$ (3), $Bi_{2.7}NbO_{7-\Delta}$ (4) и Bi_3NbO_7 (5) при 1 кГц (1-5) и 100 кГц (1', 2')

Fig. 2. Temperature dependences of dielectric permeability of $Bi_3Nb_{0.5}O_{7-\Delta}$ (1), $Bi_3Nb_{0.7}O_{7-\Delta}$ (2), $Bi_3Nb_{0.9}O_{7-\Delta}$ (3), $Bi_{2.7}NbO_{7-\Delta}$ (4) and Bi_3NbO_7 (5) solid solutions at 1 kHz(1-5) and 100 kHz (1',2')

Диэлектрическая проницаемость твердых растворов значительно возрастает и проявляет частотную зависимость при температуре выше 500 К – 600 К, что обусловлено тепловой активацией процессов ионного переноса (рис. 2). Температура начала интенсивного роста значений диэлектрической проницаемости с ростом частоты измерений смещается в высокотемпературную область (для $Bi_3Nb_{0.5}O_{7-\Delta}$: T = 500 K (100 Гц), T = =600 K (1 кГц)

и T = 650 K (10 кГц)). При увеличении дефицита атомов ниобия в твердых растворах регистрируется устойчивое смещение температуры активации ионного переноса в низкотемпературную область (при $\omega = 1$ кГц для Bi₃Nb_{0,7}O_{7- Δ} при T = 750 K и Bi₃Nb_{0,5}O_{7- Δ} при T = 600 K) и существенное возрастание значений диэлектрической проницаемости. В низкотемпературной области, при T < 600 К, диэлектрическая проницаемость твердых растворов изменяется незначительно (рис. 2). Диэлектрическая проницаемость твердого раствора Bi_{2,7}NbO_{7- Δ} меньше по сравнению с твердым раствором Bi₃Nb_{0,9}O_{7- Δ}, в среднем, в два раза (при 1кГц и 1000 K ε = 3660 для Bi_{2,7}NbO_{7- Δ} и ε = 7620 – для Bi₃Nb_{0,9}O_{7- Δ}).



Рис. 3. Температурные зависимости десятичного логарифма удельной электропроводности твердых растворов $Bi_3Nb_{0.5}O_{7-\Delta}$ (1), $Bi_3Nb_{0.7}O_{7-\Delta}$ (2), $Bi_3Nb_{0.9}O_{7-\Delta}$ (3), $Bi_{2.7}NbO_{7-\Delta}$ (4) и Bi_3NbO_7 (5) при 1 кГц (1-5) и 100 кГц (1'- 5')

Fig. 3. Temperature dependences of decimal logarithm of conductivity of Bi₃Nb_{0.5}O_{7-Δ} (1), Bi₃Nb_{0.7}O_{7-Δ} (2), Bi₃Nb_{0.9}O_{7-Δ} (3), Bi_{2.7}NbO_{7-Δ} (4) and Bi₃NbO₇ (5) solid solutions at 1 kHz(1-5) and 100 kHz (1'-5')

Температурные зависимости десятичного логарифма удельной электропроводности твердых растворов с дефицитом по ниобию (при T > 600 K) линейны во всем исследованном температурном интервале, не зависят от частоты измерений и описываются уравнением Аррениуса с энергией активации 0,92 эВ, величина которой близка энергии активации для образцов ниобата висмута кубической модификации $E_a = 0,99$ эВ (рис. 3). В низкотемпературной области значения удельной электропроводности образцов изменяются симбатно с частотой измерения. С увеличением степени дефицита атомов ниобия в твердых растворах возрастает удельная электропроводность образцов: при T = 800 К и ω = 1кГц для $Bi_3Nb_{0.9}O_{7-\Lambda}$ σ =1,1·10⁻² См/м и Ві₃Nb_{0.5}O_{7-Δ} - σ =1,5 См/м, что обусловлено, по-видимому, увеличением вакансий в кислородной подрешетке. Недостаток атомов висмута в твердых растворах приводит к заметному отклонению температурной зависимости логарифма удельной электропроводности от линейного при T < 600 К в области высоких частот $\omega \ge 10$ кГц. Следует отметить, что при недостатке атомов висмута или ниобия в катионной подрешетке в пределах до 10 мольных процентов значения электропроводности твердых растворов незначительно отличаются от электропроводности ниобата висмута.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Атомы ниобия, по-видимому, деполяризуют катионную подрешетку ниобата висмута, что проявляется в ряде экспериментальных данных. С увеличением дефицита атомов ниобия в катионной подрешетке возрастают значения электрофизических характеристик и в ряду твердых растворов $Bi_{2,7}NbO_{7-\Delta} \approx Bi_3Nb_{0,9}O_{7-\Delta} \approx Bi_3NbO_7 \rightarrow Bi_3Nb_{0,7}O_{7-\Delta} \rightarrow$ →Bi₃Nb_{0.5}O_{7-∆} наибольшими значениями электропроводности характеризуется твердый раствор состава Bi₃Nb_{0.5}O_{7-Δ}. Кроме того, при избытке атомов висмута в твердых растворах сужается температурный интервал синтеза тетрагональной фазы от 1123-1253 К (Bi_{2.7}NbO_{7-Δ}) до 1073-1123 К (Bi₃Nb_{0.9}O_{7-A}). Недостаток атомов висмута или ниобия в катионной подрешетке ниобата висмута в пределах до 10 мольных процентов не оказывает заметного влияния на значения электропроводности при T > 600 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовый состав и микроструктуру образцов контролировали методами рентгенофазового анализа (ДРОН-4-13, $Cu_{K\alpha}$ -излучение) и сканирующей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа JSM-6400, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром фирмы Link и программным обеспечением ISIS-300.

Количественное определение содержания атомов ниобия и висмута в образцах проведено методом атомно-эмиссионной спектрометрии (SPECTRO CIROS, ISP).

Двухконтактным методом в динамическом режиме нагревания и охлаждения измерены емкость и тангенс диэлектрических потерь таблетированных образцов твердых растворов при частотах переменного поля 100 Гц, 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц, 200 кГц в температурном интервале от 313 К до 1243 К (шаг 20 К) с использованием моста переменного тока – измерителя LCR МТ 4090. Для измерений электрофизических характеристик на торцы образцов нанесен токопроводящий слой, путем вжигания платиновой пасты при 873 К. Авторы выражают благодарность сотруднику Института геологии Коми НЦ УрО РАН Филиппову В.Н. за проведение исследований образцов методом электронной сканирующей микроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Park J.-H., Yoon S.-G., Kang H.-D., Lee J.-W. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. 236-241.
- Zhou D., Wang H., Yao W.X. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. P. 327–329.
- Valant M., Suvorov D. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. P. 1056–1061.
- 4. Yaremchenko A.A., Kharton V.V. // J Solid State Electrochem. 1998. V. 2. P. 146-149.
- 5. Ling C.D., Wither R.L. // J. Solid State Chem. 1998. P. 42-61.
- 6. Ling C.D. // J. Solid State Chem. 1999. P. 380-405.
- 7. Castro A. Palem D. // Mater.Chem. 2002. P. 2774-2780.

Кафедра химии

- Roth R.S., Waring J.L. // J. Res. of the National Bureau of Standards-A. Phys. and Chem. 1962. V. 66 A. N 6. P. 451-463.
- 9. Zhou W., Jefferson D.A., Thomas J.M. // J. Sol. State Chem. 1987. V. 70. P. 129-136.
- Castro A., Aguado E., Rojo J.M., Herrero P., Enjalbert R., Galy J. The New Oxygen-Deficient Fluorite Bi3NbO7: Synthesis, Electrical Behavior and Structural Approach.Mat. Res. Bull. 1998. V. 33. N 1. P. 31-41.
- Valant M., Suvorov D. // J. Am. Ceram. Soc, 2003. V. 86. N 6. P. 939-944.
- 12. Valant M., Suvorov D. // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 5155-5160.
- Wanga X.P., Corbela B, G., Kodjikiana S., Fangb Q.F., Lacorrea P. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3338– 3346.
- Жук Н.А., Кожина И.И., Пийр И.В. // Вестник СПбГУ. 2005. Сер. 4. Вып.3. С. 42-48;
 Zhuk N.A., Kozhina I.I., Piyr I.V. // Vestnik SpBSU. 2005. Ser. 4. N 3. P. 42-48 (in Russian).

T 57 (1)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

УДК 542:661.666:678.5.02:620.22

С.Е. Бутузов*, А.С. Воробьев*, А.Е. Косматенко*, Ю.В. Соколкин**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИТРИДА БОРА, КАК РАЗДЕЛИТЕЛЯ, В ПРОЦЕССАХ СИЛИЦИРОВАНИЯ ГРАФИТОВ И УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

(*OAO «Уральский НИИ композиционных материалов», **Пермский национальный исследовательский политехнический университет) e-mail: uniikm@yandex.ru; mkmk@pstu.ru

В данной статье описан способ сохранения покрытия, волокна и матрицы изделий из углерод-карбидокремниевого композиционного материала, полученных силицированием углерод-углеродного композиционного материала, при использовании в качестве разделителя нитрида бора.

Ключевые слова: нитрид бора, углерод-карбидокремниевый композиционный материал, силицирование

Нитрид бора (BN) нашел широкое применение для производства высокотемпературных антикоррозионных и антипригарных покрытий в цветной металлургии, в ядерной энергетике для создания нейтронопоглощающих боропластов (контейнеров), в изделиях высокотемпературной техники, в производстве полупроводников, получении высокочистых металлов, в качестве высокоогнеупорных материалов [1].

Наибольший интерес для современной техники представляет нитрид бора именно гекса-гональной структуры.

Гексагональный нитрид бора (α-BN) – это белый, похожий на тальк, порошок. Из-за аналогичной структуры и некоторых физических свойств нитрида бора и графита α-BN часто называют «белым графитом» [1].

Известно, что нитрид бора имеет высокую температуру плавления, равную 3000 °С (под давлением азота) [2] и он широко применяется в качестве разделяющей среды в разнообразных процессах с керамикой, расплавами металлов и стеклом.

В данной статье рассмотрена возможность применения α-ВN для получения углерод-керамических композиционных материалов, в частном случае – углерод-карбидокремниевых композиционных материалов (УККМ).

УККМ получают силицированием углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). Силицирование – это способ получения УККМ посредством введения кремния в объем УУКМ, сопровождающийся последующей термохимической реакцией взаимодействия углерода с кремнием, начиная с температуры плавления кремния. Силицирование проводится несколькими методами. В нашем случае используется парожидкофазный метод силицирования. Данный метод основан на термохимической реакции взаимодействия углерода как с парами кремния, так и с конденсатом кремния в диапазоне температур T=1450 – 1800°C [3].

При проведении процесса силицирования изделия из УУКМ и УККМ находятся в непосредственном контакте с фиксирующей положение в реакторе или формосохраняющей оснасткой. В результате процесса образования SiC-Si матрицы происходит сращивание изделий с оснасткой. Иными словами, изделие прилипает через конденсат кремния к оснастке, и при разделении механическим путем изделия от оснастки образуются нарушения карбидокремниевого покрытия. В ОАО «Уральский НИИ композиционных материалов» ведется поиск и совершенствование способов по разделению материалов после силицирования без нарушения сформированного покрытия, или нарушения целостности матрицы, или волокнистого каркаса. Одним из разработанных на сегодняшний день технических решений является использование порошка α-BN в качестве разделителя в процессах силицирования.

Учитывая низкую химическую активность α-BN к расплавам металлов. был проведен эксперимент, подтверждающий его работоспособность в среде паров кремния и в вакууме. Между двумя пластинами (№№ 1 и 2) из УУКМ на основе высокомодульной ткани марки УТ-900 был сформирован слой из порошка α-BN толщиной 0,2...1 мм. Между собой пластины были стянуты с усилием шпильками из графита с созданием зазора между ними ~2 мм. Также, совместно с первыми пластинами, была установлена аналогичная пара контрольных пластин без разделительного слоя. Далее они были подвергнуты процессу парожидкофазного силицирования (разработанному в ОАО «УНИИКМ»), в газофазной установке ГФ-1, обеспечивающей формирование жидкой фазы кремния на поверхности образца в процессе конденсации его паров на стадии охлаждения [4,5].

По завершению процесса силицирования, две пластины с разделительным слоем из порошка α-BN были отделены друг от друга без каких-либо нарушений и дефектов карбидокремниевогокремниевого покрытия. А при попытке механического разделения контрольной пары пластин, было получено множество нарушений сформированного карбидокремниевого-кремниевого покрытия по всей поверхности соприкосновения (рис.1).



Рис. 1. Общий вид места контакта пластин с разделителем из порошка α-BN (слева) и без него (справа)

Fig. 1. Overview of contact place of plates with a separator from powder of α -BN (on the left) and free of separator (on the right)

На первой паре пластин по всей силицированной поверхности характерного серебристого цвета присутствовал белый оттенок. Более технологичным было бы использование разделителя определенной формы. Такой прием позволил бы локализовать зону контакта разделительного слоя из порошка α-BN с контактирующей поверхностью изделия.

Предложенный метод был реализован за счет изготовления из порошка α-BN прокладок в виде дисков малого диаметра (~Ø 60 мм) с определенной толщиной (от 1 до 3 мм).

Процесс изготовления таблетки состоит из следующих стадий:

прессование под давлением (максимальная нагрузка 80 тонн);

- спекание на воздухе при температуре менее 1000°С;

- механическая обработка полученной заготовки в требуемый размер (габарит, толщина).

Данный маршрут изготовления является поэтапным воспроизведением процесса изостатического прессования с некоторыми допущениями.



Рис. 2. Сегмент разделительного диска из α-BN с конденсатом паров кремния после процесса паро-жидкофазного силицирования, где а - сегмент разделительной таблетки зажатый между двумя силицированными деталями; б - сегмент разделительного диска после разделения силицированных деталей Fig. 2. Segment of separating disk from α-BN with condensate of silicon vapors after vapor-liquid phase siliconizing, where a - segement of separating pellet pressed between two silicicated parts; б segment of separating disk after division of silicicated parts

Таблица

ΦXX пластин после силицирования с использованием разделителя из α-BN *Table*. Physical and chemical characteristics of plates ofter siliconizing with the use of constant from α-BN

after since	mizing with	the use of	separator n			
	ФХХ п.	пастин,	ФХХ пластин,			
N⁰	разделенни	ых порош-	разделённых таблет-			
пластины	ком из α-BN		ками из α-BN			
	ρ, г/см ³	Кр, % *	ρ, г/см ³	Кр, % *		
1	1,77	18,7				
2	1,77	19,0				
3			1,86	24,1		
4			1,77	18,8		

Примечание: * Массовая доля общего кремния (Кр, %) – это расчётный параметр, используемый для быстрой оценки полноты проведённого силицирования, который получают из отношения привеса массы детали из УУКМ после силицирования к конечной массе детали из УУКМ после силицирования

Note: * - mass fraction of total silicon (Kp, %) is calculated parameter using for fast estimation of completeness of siliconizing. It is obtained from the ratio of part mass after siliconizing to final part mass Для проверки прочности полученных разделительных прокладок из порошка α-BN был поставлен эксперимент, аналогичный описанному ранее (на пластинах из УУКМ №№ 3 и 4). Результат эксперимента показал, что полученные диски не теряют свою форму в процессе паро-жидкофазного силицирования (рис. 2).

В таблице приведены некоторые физикохимические характеристики (ФХХ) пластин №№ 1...4 после силицирования, где для УККМ без использования разделителя из α-ВN характерны следующие ФХХ:

значение кажущейся плотности от 1,65 до 1,95 г/см³;

значение массовой доли общего кремния от 10 до 30 % масс.

При этом, на ФХХ разделитель из α-BN как в виде порошка, так и в виде диска, не влияет.

Подобные работы опробованы также на заготовках из низкомодульной ткани. Результат аналогичен приведенному ранее.

выводы

1. Экспериментально установлено, что в результате проведения процесса силицирования паро-жидкофазным методом в среде паров кремния и в вакууме, и конечной температуре нагрева 1800 °C α-BN имеет низкую химическую активность к парам кремния.

2. Беря во внимание п. 1, можно сделать вывод о том, что α-BN имеет низкую химическую активность к парам металлов и интерметалитов.

3. Приведенный способ разделения УУКМ, ввиду особенностей структуры, при силицировании, можно распространить для любых по-

Кафедра механики композиционных материалов и конструкций

ристых углеродсодержащих материалов, подвергаемых процессу паро-жидкофазного силицирования.

4. Предполагается, что возможно использование в процессах силицирования, обработки в парах металлов или интерметалитов пористых материалов разделителей из карбида бора, карбонитрида бора и т.п., имеющих низкую химическую активность к парам металлов или интерметалитов.

ЛИТЕРАТУРА

- Нечепуренко А.С., Шамриков В.М., Ласыченков Ю.Я., Самунь С.В., Кислицын В.И. // Труды УНИХИМ'а. Вып. 72. Екатеринбург. 2005. С. 14 – 20; Nechepurenko A.S., Shamrikov V.M., Lasychenkov Yu.Ya., Samun' S.V., Kislitsyn V.I. // Trudy UNIKHIM'a. N 72. Ekaterinburg. 2005. P. 14 – 20 (In Russian);
- Ромашин А.Г., Гайдачук В.Е., Карпов Я.С., Русин М.Ю. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов. Проектирование, конструкционные материалы, технология производства, испытания. Харьков: Нац. аэрокосм. ун-т «Харьк. авиац. ин-тут». 2003. 239 с.;
 Romashin A.G., Gaiydachuk V.E., Karpov Ya.S., Rusin M.Yu. Radio transparent fairing of air planes. Designing, constructive materials, production technology, tests. Khar'kov: Nac. aerokosm. un-t «Khar'k. aviats. in-t». 2003. 239 p. (in Russian);
- Бушуев В.М., Ларькова Е.В., Чунаев В.Ю. // Перспективные материалы. Март 2008. С. 33-37; Bushuev V.M., Lar'kova E.V., Chunaev V.Yu. // Perspektivnye materialy. 2008. March. P. 33-37 (In Russian);
- Бушуев В.М., Бушуев М.В., Блинов В.М., Жуков Ю.А.
 // Перспективные материалы. 2010. Вып. 9а. С. 53-57;
 Bushuev V.M., Bushuev M.V., Blinov V.M., Zhukov Yu.A.
 // Perspektivnye materialy. 2010. V. 9a. P. 53-57 (In Russian);
- Бушуев В.М., Ларькова Е.В. // Перспективные материалы. 2010. Вып. 9а. С. 65-69;
 Bushuev V.M., Lar'kovaE.V. // Perspektivnye materialy. 2010. V. 9a. P. 65-69 (in Russian).

О.В. Алексеева, А.Н. Родионова, Н.А. Багровская, А.В. Агафонов

СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН) e-mail: ova@isc-ras.ru

Методом механохимического диспергирования проведена модификация гидрооксиэтилцеллюлозной матрицы частицами алюмосиликатов, получены полимерные пленочные материалы. Изучено влияние природы и концентрации наполнителя на структуру и механические свойства полимерных композитов.

Ключевые слова: гидроксиэтилцеллюлоза, бентонит, органоглина, композит, механические свойства

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является получение полимерных композиционных материалов, содержащих в качестве наполнителей частицы слоистых алюмосиликатов [1-2]. Полимеры, модифицированные такими наполнителями, существенно изменяют свои исходные характеристики, приобретая улучшенные физико-химические свойства при низком содержании (менее 5%) алюмосиликатов, и могут найти практическое применение в различных областях промышленности в качестве сенсоров, сорбентов, катализаторов, в биохимии и медицине как матрицы для лекарственных препаратов.

Из всего многообразия слоистых алюмосиликатов наиболее перспективными в качестве модификаторов являются широко распространенные в природе бентонитовые породы глин, в состав которых входит не менее 70% минерала группы монтмориллонита [3-4]. Текстурные и физико-химические свойства этих силикатов обусловливают высокую удельную поверхность и наличие в структуре обменных катионов, гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды.

Введение бентонитов в полимерную матрицу позволяет изменить вязкость растворов полимеров, а также улучшить термическую стабильность, механические, барьерные и трибологические свойства композитов [5-8]. Для равномерного распределения частиц наполнителя в полимерной матрице предварительно проводят модификацию глин четвертичными солями аммония, путем замещения неорганических катионов внутри прослоек органическими. При модификации алюмосиликатов происходит разрушение иерархии, агрегированных кристаллов силиката, увеличение пространства между слоями, уменьшение поверхностной энергии глины, что придает ее поверхности гидрофобный характер и способствует лучшему совмещению с полимерами.

Среди большого числа биополимеров, которые находят широкое применение в качестве наполнителя и упаковочного материала в пищевой промышленности и фармацевтике, наибольший интерес для иммобилизации алюмосиликатов представляет гидроксиэтилцеллюлоза (ГОЭЦ). Однако, пленочные материалы на основе ГОЭЦ обладают не достаточно хорошими прочностными характеристиками. Можно полагать, что модификация ГОЭЦ алюмосиликатами приведет к получению слоисто-полимерных композитов с улучшенным комплексом механических свойств.

Целью настоящей работы является получение гибридных материалов на основе гидроксиэтилцеллюлозы, допированной бентонитом и органоглиной, исследование структуры и механических свойств композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы для получения композита была выбрана гидроксиэтилцеллюлоза (ГОЭЦ) {C₆H₇O₂(OH)_{3-x}[(OCH₂CH₂)_yOH]_x}_n марки «Klucel», США, с молекулярной массой 250000. Наполнителем служил бентонит марки «Sigma-Aldrich», США.

Модификацию предварительно обогащенного ионами Na⁺ бентонита гексодецил-триметиламмония хлоридом (ПАВ) проводили по методике, описанной в работе [7].

Средний размер частиц бентонита и органоглины определяли методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц "Analysette 22" СОМРАСТ.

Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной (77 К) адсорбции и десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200е. Площадь поверхности вычисляли по уравнению БЭТ [9]. Общий объем пор алюмосиликатов, распределение пор по размерам определяли с применением модели ВЈН.

Водные 2%-ые растворы ГОЭЦ и полимерные системы с бентонитом и органоглиной готовили гравиметрически, затем растворы перемешивали на магнитной мешалке до получения однородного геля. Концентрацию алюмосиликатов варьировали от 0,5 до 5 мас. %. Пленки получали методом полива растворов полимера на тефлоновую подложку с последующим высушиванием до полного удаления растворителя при 293 К. Толщина пленки составила 30 мкм.

Структуру порошков и композитов ГОЭЦ исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов $2\theta=2-34$ град на дифрактометре ДРОН-2 (излучение СиК_{α}, $\lambda=0,154$ нм), модернизированном для работы с веществами в аморфном и поликристаллическом состояниях. Размер пакета бентонита и органоглины определяли по формуле [11]:

$$L_{hkl} = (0.94\lambda)/(\beta \cos\theta_0),$$

где L – размер кристаллита, λ – длина волны, β – полуширина рефлекса hkl (угловая ширина рефлекса на половине его высоты), θ_0 – брэгговский угол.

Межслоевое расстояние d рассчитывали по формуле Брэгга:

$$2d \sin \theta_0 = n \lambda$$
,

где n – порядок отражения.

ИК спектры пропускания порошков бентонита и органоглины в виде таблеток с КВг регистрировали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP с фурье-преобразованием в диапазоне волновых чисел 4000-500 см⁻¹. ИК спектры поверхности полимерных пленок с применением метода МНПВО регистрировали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP с приставкой MULTI-Bounce HATR, Thermo Nicolet.

Механические свойства полимерных композитов определяли в режиме одноосного растяжения образцов в виде полос шириной 10 мм и длиной рабочей части 50 мм на разрывной машине 2099 Р-5 в соответствии с ГОСТ 21353-75.

Сорбция ионов меди была изучена методом распределения вещества в гетерогенной среде сорбент – водный раствор электролита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При определении средних размеров частиц обнаружено, что бентонит, в основном, содержит микрочастицы с размерами от 1 до 12 мкм. Модифицирование алюмосиликата ПАВ приводит к укрупнению частиц органоглины до 50 – 100 мкм.

Структурно-сорбционные характеристики исходного и модифицированного бентонита были

получены по результатам адсорбции и десорбции азота при 77 К (рис.1). Изотермы адсорбции азота для бентонита и органоглины относятся к IV типу по классификации IUPAC. Такой вид изотерм характерен для твердых тел, имеющих мезопоры по классификации Дубинина [9-10]. Однако при Р/Р₀, близком к 1 наблюдается резкий подъем сорбционной кривой, указывающий на наличие в образце крупных пор.



Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на образцах: *1* – бентонит; *2* – органоглина

Fig. 1. Isotherms of low temperature adsorption-desorption of nitrogen on the samples of : I – bentonite; 2 – organoclay



Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам в образцах: бентонита (1), органоглины (2).

Fig. 2 The differential distribution curve of pore volume on the sizes for the samples of: bentonite (1), organoclay (2)

Исследуемый образец бентонита можно отнести к мезопористым телам с малым вкладом микропор (рис. 2). При модификации алюмосиликата органическим ПАВ наблюдается уменьшение суммарного объема пор от 0,10 – для бентонита до 0,04 см³/г – для органоглины и снижение площади удельной поверхности от 58 до 25,4 м²/г соответственно. Такое изменение площади поверхности,

по-видимому, связано с агрегированием мелких частиц органоглины в результате модификации бентонита ПАВ.

Рентгенофазовый анализ позволяет получить информацию о структурных изменениях, происходящих в процессе модификации бентонита и формировании полимерных композитов. Известно, что в нативном состоянии бентонит представляет собой частицы, состоящие из пакета алюмосиликатных плоскостей [12].



Рис. 3. Дифрактограммы образцов: *а* – бентонита (1), органоглины (2); *б* – пленок ГОЭЦ (1), ГОЭЦ – 1 мас.% бентонита (2), ГОЭЦ - 1 мас.% органоглины (3) Fig. 3. The diffractograms of the samples of: а –bentonite (1), organoclay (2); *б* – films of HEC (1), HEC – 1 mas.% of bentonite (2), HEC – 1 mas.% of organoclay (3)

Рентгенограмма слоистого силиката имеет четко выраженный рефлекс при 20=7°, отвечающий за базальное расстояние между слоями алю-

мосиликата равное d=1,26 нм (рис. 3, a, кр. 1). Модификация бентонита приводит к смешению пика в малоугловую область 20=4,14° (рис. 3, а, кр. 2) и увеличению межплоскостного расстояния до 2,13 нм, размера пакета до 9,3 нм (таблица). Следует отметить, что отсутствие рефлекса ГОЭЦ в области углов, меньших 8°, позволяет регистрировать структурные изменения бентонита и органоглины в композиционной пленке (рис. 3 б, кр. 1). На дифрактограмме композита бентонит – ГОЭЦ наблюдается смещение рефлекса алюмосиликата в область углов 20≈5° (рис. 3, б, кр. 2), интенсивность которого возрастает с увеличением концентрации наполнителя до 5 мас.%. Такие изменения на дифрактограмме свидетельствуют, что часть введенного в полимерную пленку алюмосиликата находится в интеркалированном состоянии. Для композита ГОЭЦ с органоглиной смещение рефлекса 20≈4° не наблюдается (рис. 3, б, кр. 3). Однако при равной концентрации наполнителя интенсивность рефлекса значительно выше в системе ГОЭЦ – органоглина по сравнению с ГОЭЦ – бентонит.

Величины межслоевых расстояний и размера пакетов алюмосиликата представлены в таблице. В гибридных композитах происходит увеличение межслоевого расстояния в бентоните от 1,26 до 1,75 нм, вследствие вхождения молекул полимера в полости глины. В исходном наполнителе пакет состоит из 4 плоскостей алюмосиликата. Повышение содержания бентонита в композите до 1 мас.% приводит к увеличению размеров пакетов и количества плоскостей в пачке до 5-7, что, по-видимому, связано с достижением определенного соотношения концентрации наполнителя и полимерной матрицы [12].

Таблица

Структурные характеристики органо-неорганических композитов

Table.	The structural	characteristics	of	'organo-i	inorga-
	ni	c composites			

Состав	2θ,	Межплоскостное	Размер пакета
композита	град	расстояние d, нм	бентонита, нм
бентонит	7,0	1,26	5,7
органоглина	4,14	2,13	9,3
ГОЭЦ – 0.5% бентонита	5,15	1,71	10,3
ГОЭЦ – 1% бен- тонита	5,05	1,75	15,4
ГОЭЦ – 5%бентонита	5,14	1,72	8,5
ГОЭЦ – 0.5% органоглины	4,64	1,90	9,7
ГОЭЦ – 1% ор- ганоглины	4,47	1,97	10,0
ГОЭЦ – 5% ор- ганоглины	4,34	2,03	11,2



Рис. 4. ИК спектры: а – бентонит (1), органоглина (2); б – пленок ГОЭЦ (1), ГОЭЦ – 5% мас. органоглины (2) Fig. 4. IR spectra of: а – bentonite (1), organoclay (2); б – films of HEC (1), HEC – 5 mas.% of organoclay (2)

Информация о характере структурно-химических изменений в процессе модификации бентонита ПАВ была получена при анализе колебательных спектров исходного и модифицированного образцов алюмосиликатов. В ИК спектре природного бентонита (рис. 4 а, кр. 1) присутствуют полосы в области 3600-3100 см⁻¹ и при 1634 см⁻¹, которые относятся к ОН-валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды соответственно. Интенсивная широкая полоса с максимумом при 1057 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям Si–O–Si тетраэдров кремнекислородного каркаса, а полосы при 524 и 467 см⁻¹ – деформационным колебаниям связей Ме–О.

В ИК спектре органомодифицированной глины значительно возрастает интенсивность полосы 3000-2700 см⁻¹, обусловленной асимметричными и симметричными валентными колебаниями связи С–Н четвертичной соли аммония. Уширение полосы в области 1500-800 см⁻¹ связано, по-видимому, с образованием координационных связей ПАВ с активными функциональными центрами базальных поверхностей бентонита Si–O и Si–OH.

Выявление структурных и химических изменений в композите на основе ГОЭЦ, модифицированной органоглиной, было проведено на основании анализа ИК спектров МНПВО поверхности пленок исходного и модифицированного полимера. В ИК спектре исходной пленки ГОЭЦ (рис.4, б, кр. 1) наблюдаются интенсивные полосы валентных колебаний О-Н групп, включенных в водородные связи (3600-3000 см⁻¹), и групп CH₂ и СН (3000-2800 см⁻¹). В состав широкой полосы в области 1450-1200 см⁻¹ (максимум при 1363 см⁻¹) входят деформационные плоскостные колебания связей С-Н и О-Н. Валентные колебания С-ОН, С-С проявляются широкой полосой в интервале 1200-950 см⁻¹. Полоса поглощения при 1657 см⁻¹ относится к кристаллизационной воде. Слабая полоса при 1753 см⁻¹ свидетельствует о небольшом количестве карбонильных групп С=О в молекуле полимера [13]. В спектре композита (рис. 4 б, кр. 2) происходит значительное снижение интенсивностей полос, характеризующих колебания ОН-групп в области 3000-2800 см⁻¹ и 1200-950 см⁻¹, исчезает полоса связи С=О при 1753 см⁻¹, существенно сокращается содержание адсорбированной воды (полоса при 1657 см⁻¹). Сужение полосы при 1058 см⁻¹ и снижение ее интенсивности в спектре композита обусловлены ослаблением водородных связей между кислородсодержащими группами полимера и активными функциональными центрами базальных поверхностей органоглины Si-OH, вследствие модификации алюмосиликата.

В данной работе была определена способность бентонита и органоглины извлекать ионы меди из водных растворов $CuSO_4$. Установлено, что эффективность сорбции Cu^{2+} из разбавленных растворов ($C_{Cu2+} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при использовании бентонита составляет 80%, модификация сорбента приводит к увеличению степени извлечения до 99% при высокой скорости процесса. Однако, следует отметить, что при использовании исходного бентонита в качестве сорбента, возникают трудности при разделении фаз, поскольку алюмосиликат образует устойчивые суспензии.

Гидрофобизация бентонита позволяет сократить время и скорость процесса центрифугирования при отделении водной фазы.

Исследования физико-механических свойств изученных композитов показали, что при введении в ГОЭЦ бентонита и органоглины от 0,1 до 4 % мас. происходит увеличение прочности пленок на 25%. При этом относительное удлинение при разрыве возрастает примерно на 20%, в случае добавки в систему исходной глины, и на 50% – для модифицированной глины. Дальнейшее повышение концентрации наполнителя в полимерной матрице (более 5% мас.) приводит к незначительному падению прочностных характеристик, что, возможно, связано с агрегированием частиц алюмосиликата в формовочном растворе [14].

Таким образом, в результате модификации природного бентонита получены эффективные сорбенты для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод. Найдено, что гибридные пленочные материалы на основе эфира целлюлозы и алюмосиликатов обладают улучшенными механическими свойствами и могут быть рекомендованы в качестве упаковочных материалов в пищевой промышленности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97528-р центр а

ЛИТЕРАТУРА

- Бочек А.М., Забивалова Н.М., Гофман И.В., Юдин В.Е., Лаврентьев В.К., Абалов И.В. // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 7. С. 1191-1195;
 Bochek A.M., Zabivalova N.M., Gofman I.V., Yudin V.E., Lavrentiev V.K., Abalov I.V. // Zhurn.Prikl.Khim. 2011. V. 84. N 7. P. 1191-1195 (In Russian).
- Tunç S., Duman O. // Applied Clay Science. V. 48. 2010. P. 414-424.
- Bergaya F. Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd. 2006. V. 1. P. 393 - 421.
- 4. Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. // Catalysis Reviews. 2008. V. 50. N 2. P. 153-221.

- 5. Chang J.H., Kim S.J., Joo Y.L. // S. Im. Polymer. 2003. V. 44. P. 5655-5661.
- Лаврентьева Е.К., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р., Волков В.В., Дембо К.А. // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 5. С. 650-655;
 Lavrentieva E.K., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R., Volkov V.V., Dembo K.A. // Kolloid Zhurn. 2008. V. 70. N 5. P. 650-655 (in Russian).
- Алексеева О.В., Родионова А.Н., Багровская Н.А., Агафонов А.В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып.3 (41). С. 24-30; Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A., Agafonov A.V. // Liquid Crystals and their Application. 2012. N 3 (41). P. 24-30 (in Russian).
- Tunc S., Duman O. // LWT Food Science and Technology. 2011. V. 44 P. 465 – 472.
- Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир. 1984. 306 с.; Greg S., Sing K. Adsorption, Surface Area, Porosity: Translation English. 2nd ed. М.: Mir. 1984. 306 p. (in Russian).
- Бутман М.Ф., Овчинников И.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 73- 77; Butman M.F., Ovchinnikov I.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 8. P. 73- 77 (in Russian).
- Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: ГИТТЛ. 1952. 588 с.; Kitaiygorodskiy A.I. X-ray analysis of finely crystalline and amorphous solids. М.: GITTL, 1952. 588 p. (in Russian).
- Ваганов Г.В., Юдин В.Е., Елоховский В.Ю., Иванькова Е.М., Волков А.Я., Суханова Т.Е., Евтюков Н.З., Машляковский Л.Н. // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 8. С. 1343-1349;

Vaganov G.V., Yudin V.E., Elokhovsky V.Yu., Ivankova E.M.,Volkov A.Ya., Sukhanova T.E., Evtyukov H.Z., Mashlyakovsky L.N. // Zhurn.Prikl.Khim. 2011. V. 84. N 8. P. 1343-1349 (In Russian).

- Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. Т. 1. М.:Мир. 1974. 504 с.;
 Bikales N., Segal L. Cellulose and cellulose derivatives. V. 1. M.: Mir. 1974. 504 р. (in Russian).
- 14. Герасин В.А., Гусева М.А., Ребров А.В., Королев Ю.М., Антипов Е.М. // Высокомолек. Соед. Серия А. 2009. Т. 51. № 3. С. 454-468; Gerasin V.A., Guseva М.А., Rebrov A.V., Korolyov Yu.M., Antipov Е.М. // Vysokomolek. Soedin. Series A. 2009. V. 51. N 3. P. 454-468 (in Russian).

О.Г. Волокитин^{*}, В.И. Верещагин^{**}, Г.Г. Волокитин^{*}, Н.К. Скрипникова^{*}, В.В. Шеховцов^{*} ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ С ВЫСОКИМ СИЛИКАТНЫМ МОДУЛЕМ ИЗ КВАРЦ-ПОЛЕВОШПАТСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ПО ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

(*Томский государственный архитектурно-строительный университет **Национальный Исследовательский Томский политехнический университет) e-mail: Volokitin_oleg@mail.ru, vver@tpu.ru, vgg-tomsk@mail.ru, nks2003@mail.ru, shehovcov2010@yandex.ru

Работа посвящена исследованию возможности получения и выработки высокотемпературного силикатного расплава из кварц-полевошпатсодержащих отходов обогащения молибденовых руд Сорского ГОКа (Хакасия) с использованием энергии низкотемпературной плазмы.

Ключевые слова: кварц-полевошпатовое сырье, силикатный расплав, электроплазменная установка, утилизация отходов

Плазменные технологии, используемые для получения высокотемпературных силикатных расплавов, позволяют добиться стабильно высоких температур, обеспечивают переход исходных силикатных материалов в расплавленное состояние. На сегодняшний день накоплен значительный опыт по получению высокотемпературных расплавов из золошлаковых отходов ТЭС по плазменной технологии [1-3]. Силикатный модуль таких отходов значительно выше, чем у сырьевых материалов (базальт), традиционно используемых для получения силикатных расплавов при производстве минеральных волокон. Дальнейшее проведение исследований в данной области предполагает использовать в качестве сырья для получения высокотемпературных силикатных расплавов отходы обогащения различных руд, таких как полевошпатовые хвосты обогащения молибденовых руд, химический состав таких отходов содержит более 60% SiO₂, что позволяет утилизировать их путем переработки в силикатный расплав с использованием энергии плазмы (табл.1).

Цель настоящей работы: установить возможность получения и выработки высокотемпературного силикатного расплава из кварцполевошпатсодержащих отходов обогащения молибденовых руд Сорского ГОКа (Хакасия) с использованием энергии плазмы и оценить возможность получения на его основе минеральных волокон. Провести физико-химические исследования сырья и продукта плавления.

Кварц-полевошпатсодержащие отходы обогащения молибденовых руд составляют от 90 до 99 %. Огромное количество этих отходов скапливается в отвалах горно-обогатительных производств. Химический состав исследуемого сырья характеризуется содержанием SiO₂ (62%), которое аналогично содержанию кремнезема в технических стеклах и может быть использовано для по-

лучения силикатных расплавов, в том числе при производстве минеральных волокон [4-5]. Для изготовления различных материалов (минеральное волокно, ситаллы и др.) из силикатных расплавов необходимо добиться однородности расплава по химическому составу. Использование традиционных технологий при получении высокотемпературных расплавов сопряжено с длительным температурным воздействием на сырьевые материалы, что приводит к увеличению энергозатрат.

Таблица 1

Химический состав кварц-полевошпатсодержащих отходов обогащения молибденовых руд и продуктов их плавления

 Table 1. Chemical composition of quartz-feldspar

 wastes of molybdenum ores enrichments and products

 of their melting

	of their menting							
Содержание оксидов, % мас.								
SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Мк	
62,05	15,94	4,18	4,72	2,01	4,27	3,85	11,59	
* модуль кислотности,								

Отходы обогащения Сорского ГОКа (кварц полевошпатовый, сорский песок) поступают в хвостохранилище в виде песка.

Таблица 2 Гранулометрический состав сорского песка Table 2. Grain-size of Sorsk sand

Tuble 2. Grum Size of Sorbit Sund							
Сод	Manun						
3,5-1,63	0,315	0,16	<0,16	в т.ч. пыле- видных и гли- нистых	крупно- сти		
2,1-4,9	11,2- 38,2	14,7- 57,3	14,7- 57,3	13,2-34,5	0,6-1,5		

Гранулометрический состав песка (табл. 2), в зависимости от места его отбора в хвостохранилище, меняется от очень тонкого, с содержанием пылевидных и глинистых частиц 34,5 %, до мелкого – с содержанием таких частиц 13 %. Модуль крупности кварц-полевошпатовых песков находится в пределах 0,6-1,5, что исключает возможность их использования для получения минеральных волокон по традиционным технологиям, где используется кусковой материал. В качестве полевошпатовых минералов присутствуют альбит (Na₂O-Al₂O₃-3SiO₂), ортоклаз (K₂O-Al₂O₃-3SiO₂) и анортит (CaO-Al₂O₃-2SiO₂). По составу сорский песок ближе к ортофиру. Зерна кварца имеют плотную стекловидную структуру, белого цвета или бесцветны. Зерна полевого шпата розового, светло-серого и белого цветов [5].

Предварительно был проведен расчет количества кристаллических фаз, образующихся при кристаллизации исследуемого материала (табл. 3).

Таблица З

Вероятное образование кристаллических фаз при кристаллизации расплава по диаграммам состояния *Table 3*. The probable formation of crystalline phases at crystalization from melt on state diagrams

Наименование	Массовое содержание фаз, %				
сырья/диаграмма состояния	OP	AH	МЛ	КВ	
Отходы обогащения молибденовых руд/СаО–Аl ₂ O ₃ –SiO ₂	_	60,8	Ι	39,2	
Отходы обогащения молибденовых руд/K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	93,7	-	6,3	-	

Примечание: ОР – ортоклаз, АН – анортит, МЛ – муллит, КВ – кварц

Note: OP – orthoclase, AH– anorthite, МЛ– mullite, KB-quartz

Следующим этапом исследований стал анализ сырьевого материала в системе CaO– Al₂O₃–SiO₂ и K₂O-Al₂O₃-SiO₂. Для определения фигуративной точки был осуществлен перерасчет состава на трехкомпонентную систему с использованием переводных коэффициентов [6-7]. Результаты перерасчета представлены в табл. 4.

Таблица 4



Система	Химический состав сырья, мас. %						
	CaO	Al_2O_3	SiO ₂	K ₂ O			
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	6,46	17,29	76,25	_			
K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	_	27,67	63,95	8,38			

На основе данных химического состава сырья с учетом пересчета на трехкомпонентную систему, были найдены фигуративные точки рис. 1.



Рис. 1. Химический состав полевошпатсодержащих отходов на диаграммах состояния: a) CaO–Al₂O₃–SiO₂; б) K₂O-Al₂O₃-SiO₂ Fig. 1. The chemical composition of quartz-feldspar wastes on state diagrams: a) CaO–Al₂O₃–SiO₂; б) K₂O-Al₂O₃-SiO₂

По диаграмме состояния CaO–Al₂O₃–SiO₂ исследуемое сырье находится в поле кристаллизации муллита и располагается в элементарном треугольнике S–CAS₂–A₃S₂ (рис. 1а). Начало плавления указанных материалов соответствует температуре 1150 °С. Полностью отходы обогащения молибденовых руд расплавятся при температуре 1400 °С. При этом количество первичной жидкой фазы соответствует 18% (рис. 2, кр. 1).

По диаграмме состояния $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ сырье находится в поле кристаллизации муллита и располагается в элементарном треугольнике S-KAS₃-A₃S₂ (рис. 1б). Начало плавления указанных материалов соответствует температуре 1140 °C. При этом количество первичной жидкой фазы соответствует 10% (рис. 2, кр. 2).

Анализ полученных кривых плавкости позволяет предположить, что для исследуемых отходов
1400-1450 °C – область формирования химически однородного расплава, пригодного для выработки минеральных волокон и других строительных материалов. Чем выше текучесть расплава, тем меньше необходимо времени для его образования. Интервал плавления составляет 250 °C.

На рис. 3. представлена схема экспериментальной установки, предназначенной для получения минерального волокна из расплава тугоплавких силикатсодержащих материалов. Данная установка является оригинальной и разработана на кафедре прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурностроительного университета. Установка состоит из следующих основных узлов: генератора плазмы *I*; плавильной печи *3*; выполненной в виде водоохлаждаемого цилиндра, внутрь которого помещен графитовый тигель *4*; дозирующего устройства с червячным редуктором для подачи дисперсного материала *7*; узла волокнообразования *5*.

Принцип работы установки основан на взаимодействии потоков плазмы 9 с порошкообразным тугоплавким силикатсодержащим материалом (отходы горючих сланцев, зола после сжигания каменных углей), в результате которого осуществляется нагрев дисперсных частиц с последующим образованием расплава 10. Образующийся расплав поступает к узлу волокнообразования 5. Использование конструкции дозирующего устройства со шнековым питателем 6 обеспечивает введение сырья не сверху на поверхность



- Рис. 2. Расчетные кривые плавкости кварц-полевошпатового сорского песка в системах CaO-Al₂O₃-SiO₂(1), K₂O-Al₂O₃-SiO₂(2)
- Fig. 2. Calculation curves of fusibility of quartz-feldspar sand in the systems CaO-Al₂O₃-SiO₂(1), K₂O-Al₂O₃-SiO₂(2)





Рис. 3. Схема экспериментальной установки с комбинированным источником тепла для получения минерального волокна: *1*– плазмотрон, 2–сливной желоб, 3–водоохлаждаемая плавильная печь, 4–графитовый тигель, 5–устройство волокнообразования, 6–шнековый питатель, 7–дозирующее устройство, 8–электродвигатель, 9–плазменная дуга, *10* – расплав, *11* – минеральные водокна

Fig. 3. The experimental setup with a combined heat source for btaining mineral fiber: 1 –plasma torch, 2 – discharge chute, 3 – watercooled melting furnace, 4 – graphite crucible, 5 - fiber formation unit, 6 –screw feeder, 7 – dispenser, 8 – motor, 9 – plasma arc, 10 – melt, 11 – mineral fibers

расплава, а с боковой части корпуса плавильной печи и непосредственно в область расплава. Частицы поступившей порции сырья, попадая в высокотемпературный расплав, смешиваются с ним и равномерно расплавляются, исключая выдувание мелкодисперсных частиц потоком низкотемпературной плазмы. Сырье вводится в толщу уже образованного расплава и, в результате, посредством джоулева нагрева по всему объему плавильной печи производится расплав введенного порошкообразного сырья. Что в результате позволяет понизить вязкость расплава и обеспечить равномерный его прогрев. После того, как расплав достигает уровня сливного желоба 2, поток силикатного расплава, переливаясь через его край, поступает к устройству 5 раздува в минеральные волокна. Графитовый тигель и устройство его охлаждения позволяет продлить срок службы плавильной печи.

После проведения экспериментов по получению высокотемпературных силикатных расплавов с помощью энергии плазмы был проведен рентгенофазовый анализ сырья и продуктов плавления (рис. 4).



Рис. 4. Внешний вид материалов и рентгенограммы исходного сырья, продуктов плавления и кристаллизации: *a* – кварцполевошпатсодержащие отходы обогащения молибденовых руд; *б* – продукт плавления; *в* – продукт плавления после термической выдержки (950 °C, 1 час) (■ - кварц; ▲ - полевой шпат).

Fig. 4. Appearance of materials and X-ray diagrams of initial raw materials, melting and crystallization products: a – quartz-feldspar wastes of molybdenum ores enrichment; δ – product of melting; a – product melting after heat exposure (950 °C, 1 hour) (\blacksquare - quartz; \blacktriangle - feldspar)

На рентгенограмме исследуемого сырьевого материала (рис. 4а) выраженными являются дифракционные максимумы кварца и полевого шпата, что подтверждается результатами химического анализа. Исследования продукта плавления отходов обогащения руд (рис. 4б) показали, что полученный продукт находится в стекловидном состоянии и характеризуется отсутствием кристаллических фаз. Для выяснения наличия фаз в продуктах плавления была произведена термическая обработка стекловидного продукта охлажденного расплава в течение 1 ч при температуре 950 °С. Данный продукт (стекло) характеризуется низкой кристаллизационной способностью. На рентгенограмме (рис. 4в) присутствуют незначительные пики кристаллических фаз кристобалита, β-кварца и полевошпатных соединений.

Таблица 5

Характеристики стекла для получения минеральных волокон из различных видов сырья *Table 5.* Glass parameters for obtaining mineral fibers from various kinds of raw materials

-			
	Охлажденный	Охлажденный	Охлажден-
Свойства	расплав для	расплав для	ный расплав
	минеральных	минеральных	полевошпат-
	волокон из	волокон из	содержащих
	базальта	золы	отходов
Модуль	~5.3	<03	<11.6
кислотности	<5,5	<9,5	<11,0
Температура			
кристаллиза-	610	765	760-790
ции стекла			

Анализ табл. 5 показал, что стекло, полученное из полевошпатсодержащих отходов, по характеристикам сопоставимо со стеклом, полученным из зол ТЭС [8-9] и пригодно для производства минеральных волокон. Полученный охлажденный расплав из полевошпатсодержащих отходов находится в стекловидном состоянии и характеризуется отсутствием кристаллических фаз. Характеризуется низкой кристаллизационной способностью и высоким модулем кислотности, что предполагает высокую термическую и химическую устойчивость минерального волокна на его основе. Модуль кислотности сопоставим с кислотным модулем расплава, полученного из зол ТЭС. Таким образом, можно предположить, что полученный из минеральных волокон на основе полевошпатсодержащих отходов теплоизоляционный материал пригоден для высокотемпературной изоляции.

выводы

По результатам исследований установлена возможность получения высокотемпературного силикатного расплава из кварц-полевошпатовых отходов обогащения молибденовых руд с использованием энергии низкотемпературной плазмы. Кварц-полевошпатсодержащие отходы характери-

Кафедра прикладной механики и материаловедения

зуются содержанием SiO_2 (62 %), которое аналогично содержанию кремнезема в технических стеклах и может быть использовано для получения силикатных расплавов, в том числе при производстве минеральных волокон.

Работа поддержана грантом Президента РФ МК-2330.2013.8

ЛИТЕРАТУРА

- Никифоров А.А., Маслов Е.А., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г. // Теплофизика и аэромеханика. 2009. № 1. Т. 16. С. 159–163;
 Nikiforov A.A., Maslov E.A., Skripnikova N.K., Volokitin O.G. // Teplophysika and aeromekhanika. 2009. N 1. T. 16. P. 159–163 (in Russian).
- Скрипникова Н.К., Никифоров А.А., Волокитин О.Г. // Стекло и керамика. 2008. № 11. С. 14-16; Skripnikova N.K., Nikiforov А.А., Volokitin O.G. // Steklo i Keramika. 2008. N 11. P. 14-16 (In Russian).
- Волокитин О.Г. // Вестник ТГАСУ. 2010. №4. С. 117–120; Volokitin O.G. // Vestnik TGASU. 2010. N 4. P. 117–120 (in Russian).
- Верещагин В.И., Бурученко А.Е., Кашук И.В. // Строительный материалы. 2000. № 7. С. 20-22; Vereshchagin V.I., Buruchenko A.E., Kashchuk I.V. // Stroitelnye materialy. 2000. N 7. P. 20-22 (in Russian).
- Шильцина. А.Д., Верещагин В.И. // Стекло и керамика. 1999. № 2. С. 7-9;
 Shiltsina A.D., Vereshchagin V.I. // Steklo i Keramika.
- 1999. N 2. P. 7-9 (in Russian). **Горшков В.С., Савельев В.Г., Федотов Н.Ф.** Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высш. шк. 1988. 400 с.; **Gorshkov V.S., Saveliev V.G., Fedotov N.F.** Physical chemistry of silicates and other refractory compounds. M.: Vyssh. shkola. 1988. 400 p. (in Russian).
- Пащенко А.А. Физическая химия силикатов. М.: Высш. шк. 1986. 368 с.;
 Pashchenko A.A. Physical chemistry of silicates. M.: Vy-
- shaya. Shkola. 1986. 368 p. (in Russuan).
 8. Волокитин О.Г., Гайслер Е.В., Никифоров А.А., Скрипникова Н.К. Пат. РФ № 2355651;
 Volokitin O.G., , Geiysler E.V., Nikiforov A.A., Skripnikova N.K. RF Patent N 2355651 (in Russian).
- Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г, Волланд С. // Стекло и керамика. 2011. № 8. С. 3-5; Volokitin G.G., Skripnikova N.К., Volokitin O.G., Volland S. // Steklo i Keramica. 2011. N 8. P. 3-5 (in Russian).

И.А. Блайда, Т.В. Васильева, Л.И. Слюсаренко, В.Ф. Хитрич

ПОВЕДЕНИЕ ГЕРМАНИЯ И ГАЛЛИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛЫ ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ ХИМИЧЕСКИМИ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

(Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова) e-mail: iblayda@ukr.net

Проведен сравнительный анализ поведения германия и галлия при переработке золы от сжигания углей методами кислотного вскрытия и микробиологического выщелачивания тионовыми бактериями. Дана сравнительная комплексная химико-микробиологическая оценка исходной золы и продуктов переработки. Установлено, что с помощью солянокислотного выщелачивания галлий и германий извлекаются в раствор на 81,85 и 86,24 %, благодаря окислительной активности микроорганизмов собственной микробиоты сырья - на 86,14 и 89,75 % соответственно. Показаны преимущества и недостатки предлагаемых альтернативних технологических приемов.

Ключевые слова: галлий, германий, выщелачивание, микробиота, тионовые бактерии

ВВЕДЕНИЕ

Геохимическая особенность распространения германия и галлия в природе как типичных рассеянных элементов – отсутствие собственных рудных месторождений и приуроченность к силикатным, сульфидным минералам, а также к минеральной (зольной) составляющей ископаемых углей [1,2]. В результате переработки такого сырья с получением товарного продукта германий и галлий в силу своих химических свойств перераспределяются по промежуточным продуктам, преимущественно, накапливаясь в летучих фракциях (возгонах) в количествах, не превышающих n·10⁻¹%. Извлечение из них германия и галлия традиционными химическими методами предусматривает получение обогащенных ценными металлами вторичных возгонов (в результате высокотемпературного восстановительного обжига) с их последующим кислотным или шелочным вышелачиванием [3,4]. Эти процессы осложняются многокомпонентностью сырья, наличием большого количества макропримесей и балластных веществ, что требует расхода дорогих, часто агрессивных, экологически опасных реагентов, специальных условий и оборудования.

Использование микроорганизмов в биотехнологических методах переработки минерального сырья природного и техногенного происхождения является одним из наиболее приоритетных направлений в настоящее время, поскольку эти процессы протекают при низких температурах, атмосферном давлении, без использования и образования агрессивных и токсичных веществ, не представляя угрозы окружающей среде. За последние десятилетия использование методов биовыщелачивания для извлечения металлов из природних руд – основной приоритет добывающих компаний во всем мире [5-7].

Данная работа является продолжением ранее начатых исследований [8-10]. Ее цель – изучение и сравнительный анализ поведения германия, галлия и сопутствующих компонентов при переработке золы от сжигания углей традиционными химическими методами и методом микробиологического выщелачивания тионовыми бактериями.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Количественный анализ твердых субстратов осуществляли на атомно-эмиссионном спектрометре ЭМАС-200 ССD. Химический анализ растворов на содержание металлов проводили с применением метода спектроскопии атомной абсорбции на приборах ААС-1 и С-115ПК Selmi [11], германий определяли экстракционно-фотометрическим методом на приборе КФК-2 в виде германомолибденовой кислоты с предварительным экстракционным отделением примесей четыреххлористым углеродом [12]. Рентгенограммы субстратов записывали на дифрактометре УРС-50ИМ при следующих условиях: Си/Ка-излучение, 35 kV, 8 mA, скорость вращения образца 1 град/мин. Микрофотографии образцов субстратов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Superprobe 733 JEOL, который используют для рентгеновского микроанализа.

Химическое выщелачивание проводили в колбах, снабженных обратным холодильником (во избежание потерь германия) при перемешивании, растворами кислот HCl и H₂SO₄ и их смесями с концентрацией 4-6 N, соотношении твердой и жидкой фаз T: \mathcal{K} =1:4, температуре t=80±0,5°C, продолжительности $\tau = 4$ ч.

Бактериальное выщелачивание проводили при t=(30,0÷50,0)±0,5°C, T:Ж=1:10, продолжительностью до 1 месяца. Каждые 7 дней осуществляли замену 1/3 объема минеральной питательной среды свежей порцией, значение pH~1,8÷2,0 поддерживали добавлением 1N H₂SO₄. За основу рецептуры питательной среды был взят минеральный фон для ацидофильных тионовых бактерий 9K состава, г/дм³: (NH₄)₂SO₄ – 3,0; Ca(NO₃)₂ – 0,01; MgSO₄ – 0,5; K₂HPO₄ – 0,5; KCl – 0,1; FeSO₄ – 44,0 [5]. О биогеохимической деятельности исследуемого аборигенного сообщества микроорганизмов судили по появлению металлов в выщелачивающем растворе и развитию микробных клеток [6].

Достоверность полученных результатов оценивали по критерию Стьюдента. При определении содержания элементов в образцах относительное стандартное отклонение для трех повторяемых измерений не превышало 0,03–0,05.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходная зола образуется при сжигании обогащенного угля Павлоградского месторождения (Украина) на Ладыжинской ТЭС и имеет следующий состав, мг/кг: Fe – 97,6·103; Al – 38,9·103; S – 5,7·103; Si - 121·103; C - 98,2·103; Ti - 41,6·103; Ca - 1,98·103; Cu - 50,0; Zn - 70,0; Mn - 502,0; Pb - 30,0; Ni - 50,0; Cd - 2,0; Sn - 206,9; Cr - 218,1; Co - 304,9; Ba - 634,0; Ga - 10,0; Ge - 700,0; Zr -237,0. Зола представляет собой аморфный, плохо выкристаллизованный пылеобразный мелкодисперсный продукт с однородными частицами серого цвета (размером ≤ 1,00 ± 0,05 мм). Основными кристаллическими фазами продукта являются (рис.1а) кварц α-SiO₂ (с параметрами решетки (d) 4.23, 3.35, 1.82, 1.66, 1.54, 1.37 Å), карбонатная и силикатная фазы (3.40, 3.23, 2.80, 2.70, 2.49, 1.98, 1.83 Å), оксиды железа Fe₂O₃ (2.69, 2.51, 1.84, 1.69 i 1.485 Å) и алюминия α-Al₂O₃ (3.48, 2.55, 2.085, 1.601 Å). На микрофотографии исходной золы (рис. 2а) доминирующие кремнийсодержащие фазы видны в виде прозрачных точечных образований. Из-за низкого содержания галлия и германия в исходном субстрате идентифицировать фазы, к которым приурочены эти металлы, не представляется возможным. Однако с большой вероятностью можно предположить, что в силу близости химических свойств пар галлий-алюминий и германийкремний, галлий и германий входят в кристаллическую структуру выявленных макрофаз, изоморфно замещая алюминий и кремний в последних [1-3].

Действительно, ранее нами было установлено, что мелкие фракции зольных отвалов содержат относительно повышенные количества стекловидных веществ и при этом наиболее обогащенные германием [13]. Это обусловлено созданием благоприятных условий при образовании золы для изоморфного замещения диоксидом германия диоксида кремния в соединениях последнего, частичной сорбцией соединений германия на диоксиде кремния, включением Ga₂O₃ в кристаллическую решетку глинозема. С использованием методики, разработанной ранее и направленной на установление фазового состава сырья, содержащего галлий и германий в качестве микропримесей [13], было установлено, что в золе Ладыжинской ТЭС германий и галлий на 78,0-82,0% связаны с легко вскрываемыми кислоторастворимыми соединениями.



Рис. 1. Рентгенограммы золы Ладыжинской ТЭС (а); остатка (кека) после его кислотного выщелачивания (б); остатка (кека) после его бактериального выщелачивания (в) Fig.1. XRD patterns of Ladyzhynskaya TPP ash (a); residue

(cake) after acidic leaching (6); residue (cake) after microbiological leaching (B)

Таблица 1

· ·
Степень извлечения металлов из золы от сжигания
углей при кислотном выщелачивании, %
Table 1. The extraction degree of metals from coal com-
bustion ash during acid leaching, %

Состав				Мета	аллы			
выщелачиваю- щего раствора	Ge	Ga	Al	Fe	Zn	Mn	Ni	Pb
H ₂ O	9,32	10,03	9,45	11,34	10,54	7,67	14,76	8,08
[HCl] = 4 N	79,54	81,14	44,25	78,56	69,55	41,15	69,56	49,56
[HCl] = 6 N	81,85	86,24	56,12	84,13	74,45	48,34	76,14	54,15
$[H_2SO_4] = 4 N$	61,35	69,98	36,48	75,25	68,14	39,25	65.28	38,25
$[H_2SO_4] = 6 N$	72,68	72,15	47,14	82.35	70,34	44,24	72,56	42,56
$[H_2SO_4] = 4 N$ $[HCl] = 2 N$	77,58	78,92	52,35	83,07	75,15	51,08	70,34	46,24



Рис. 2. Микрофотографии золы Ладыжинской ТЭС (а); остатка (кека) после его кислотного выщелачивания (б); остатка (кека) после его бактериального выщелачивания (в) Fig. 2. The SEM images of Ladyzhynskaya TPP ash (a); residue (cake) after acidic leaching (б); residue (cake) after microbiological leaching (в)

Учитывая это, справедливо предположить, что прямое гидрометаллургическое растворение золы с применением серной, соляной кислот и их смесей позволит перевести в раствор только то количество галлия и германия, которое сопутствует растворимым соединениям алюминия и кремния, в некоторой степени, кальция и железа [1-3]. Это относится к таким выявленным фазам исходного сырья, как глинозем, оксидная и карбонатная фазы, частично α-SiO2. Действительно, данные приведенные в табл. 1, подтверждают это – при кислотном вышелачивании степень извлечения германия и галлия из золы достигала 81,85 и 86,24 % соответственно. Основная сложность и технологическая проблема при переработке отходов традиционными химическими методами - многокомпонентность сырья, большое количество балластных и макровеществ, которые сопутствуют ценным микрокомпонентам, в связи с этим – необходимость расходов дорогих реактивов на их вскрытие для доступа к ценным микросоставляющим.

Заметные изменения происходят в структуре продукта под влиянием выщелачивающих растворов кислот (рис. 16, 26). Более выраженными на рентгенограммах становятся пики, принадлежащие нерастворимым кремнийсодержащим фазам. Интенсивность пиков, характерных для растворимых оксидов, карбонатов, силикатов, заметно уменьшается, в ряде случаев характеристические пики не фиксируются вообще. На микрофотографиях более четко видны выкристаллизованные прозрачные образования невыщелаченной стеклофазы.

С точки зрения биотехнологических и микробиологических подходов, исследуемый техногенный субстрат золы является сложной биокосной системой, бедной органическими веществами. Исходя из состава золы и наличия в ней серы (как органического, так и неорганического происхождения), можно предположить присутствие в золе различных представителей сероокисляющих бактерий, в первую очередь, тионовых – мезофильных, умеренно термофильных [5-7].

Для определения влияния тионовых бактерий, которые являются репрезентативными представителями микробного ценоза техногенных отходов, в том числе и в исследуемом сырье, на процесс выщелачивания, в качестве реагентов для вскрытия использовали воду (рН 5,6) и сернокислый раствор (рН 1,8). Для определения возможного влияния мезофильных и умеренно термофильных тионовых бактерий процесс выщелачивания проводили при температуре 24,0±0,5 и 80,0±0,5 °C. Во всех вариантах исследования поддерживали соотношение Т:Ж=1:4, $\tau = 4$ часа. Для снятия возможного влияния собственной микробиоты сырья на процессы, которые происходят при его обработке, все исследования параллельно проводили при соблюдении постоянства параметров с предварительно автоклавированными (при давлении 1 атм в течение 1,5 ч) продуктами и реактивами.

Результаты исследований, приведенные в табл. 2, указывают на то, что во всех случаях коэффициент влияния собственного микробиоценоза золы на извлечение металлов в раствор K>1, т.е. независимо от условий проведения процесса выщелачивания, существует значительный вклад деятельности микроорганизмов в эффективность процесса в целом. Степень извлечения металлов в раствор в присутствии собственной микробиоты и без нее возрастает на 0,75 – 5,67% при максимально достигнутом извлечении германия и галлия при таких достаточно мягких условиях проведения процесса вскрытия на 16,45 и 19,06%, соответственно, за счет присутствия последних в виде легко вскрываемых фаз. Изменение условий выщелачивания (pH и t) приводит для большинства металлов к уменьшению значений К, что связано с более быстрой кинетикой химических процессов, протекающих в системе, в силу благоприятных технологических условий.

Таблица 2

Влияние собственной микробиоты золы Ладыжинской ТЭС на процесс выщелачивания металлов *Table 2.* Influence of own microbiota of Ladyzhynskaya TPP ash on metals leaching process

Условия выщелачивания	рН рас после в лачив	твора зыще- ания	Коэффициен	ит влияния соб ме	бственной мик галлов К = Е _н /	робиоты на вы _а /Е _а *	ыщелачивание
	pH _{н/a}	рН _а	Ge	Ga	Fe	Pb	Zn
$H_2O (pH 5,6)$ t = 24±0,5 °C	7,4	7,6	1,21 6,12/5,05	1,32 7,32/5,56	1,30 7,52/5,78	1,35 6,92/5,12	1,19 7,13/5,98
$H_2O (pH 5,6)$ t = 80±0,5 °C	6,8	7,5	1,20 9,32/7,78	1,20 10,03/8,34	1,10 11,34/10,32	1,12 8,08/7,23	1,47 10,54/7,16
$H_2SO_4(pH 1,8)$ t = 80±0,5 °C	5,8	4,3	1,16 16,45/14,14	1,19 19,06/15,98	1,27 27,01/21,34	1,24 21,74/17,56	1,36 19,23/14,12

Примечание: * $E_{_{H/a}}$ (p $H_{_{H/a}}$) и E_a (p H_a)- соответственно степень извлечения металла (pH раствора) из исходного продукта неавтоклавированного (н/а) и автоклавированного (а), %

Note: * $E_{\mu/a}$ (p $H_{\mu/a}$) and E_a (p H_a) metal extraction degree, %, (solution pH) from an initial product which was autoclaved (a) and was not autoclaved (μ/a), respectively

Полученные результаты свидетельствуют о том, что многие процессы, которые считают строго химическими и физико-химическими, в действительности имеют значительную микробиологическую составляющую. Собственная микробиота сырья играет важную роль в процессах выщелачивания металлов, независимо от того, какие растворы для этого используются и в каких условиях проводят процесс. Однако для успешного применения бактериального выщелачивания необходимо знать структуру микробиоценоза (количественный и качественный состав) и его выщелачивающую активность.

В работе [14] определена структура микробного ценоза исследуемой золы, представленная гетеротрофными микроорганизмами и хемолитотрофными бактериями, как мезофильными (представителями рода Acidithiobacillus), так и умеренно термофильными (представителями родов Sulfobacillus и Acidithiobacillus). Это согласуется и дополняет известные литературные данные о преобладании в природном минеральном сульфидном сырье представителей сероокисляющих бактерий и их ведущей роли в выщелачивании металлов [6,7,15,16].

В таблице 3 приведены результаты бактериального выщелачивания металлов из исследуемой золы сообществом собственной микробиоты, благоприятные условия для роста и активности которой были созданы путем подбора рецептуры питательной среды для ацидофильных тионовых бактерий. Анализ табл. 1 и 3 показывает, что степень извлечения большинства металлов при бактериальном выщелачивании выше, чем при химическом. Эти показатели были достигнуты на первые 7 суток контактирования минеральной питательной среды с золой, увеличение продолжительности процесса практически не влияло на извлечение металлов в раствор. Оптимальной для биовыщелачивания следует считать температуру (30,0±0,5) °C в силу подавляющей активности сообщества мезофильных тионовых бактерий собственной микробиоты сырья.

Таблица З

Степень извлечения металлов из золы от сжигания углей при бактериальном выщелачивании (τ =7 сут), % *Table 3.* The metals extraction degree from coal combustion ash during microbiological leaching,%. Time is 7 days

7 duys									
Температура,		Металлы							
°C	Ge	Ge Ga Al Fe Zn Mn Ni Pb							
50,0±0,5	85,15	84,28	32,15	44,27	38,04	95,24	89,35	38,32	
30,0±0,5	89,75	86,14	39,46	45,30	31,30	98,67	99,10	45,63	

Рентгенограмма остатка (кека) золы после микробиологической обработки (рис. 1в) значительно отличается от рентгенограмм остатка золы после химической обработки (рис.1б) и исходного субстрата (рис. 1а). Она характеризуется значительным расширением линий дифракции и уменьшением их интенсивности, что свидетельствует о том, что под воздействием микроорганизмов происходят структурные изменения в исходном сырье, в частности, разрушение фаз, появление пустот, увеличение аморфности. На микрофотографии остатка после микробиологической обработки (рис. 2в) четко видны изменения, связанные с появлением пустот и разрушением кристаллических структур исходного продукта.

На сегодняшний день механизм бактериального окисления металлов, особенно их микроколичеств, до конца не изучен, однако известно, что он существенно отличается от химического. Считают, что бактериальное выщелачивание металлов из сырья может протекать косвенным путем за счет инициирования собственными бактериями окислительно-восстановительного цикла Fe⁺² \leftrightarrow Fe⁺³ соединений железа, присутствующего в сырье [15, 16]:

 $\operatorname{FeS}_2 + \frac{31}{2} \operatorname{O}_2 + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \to \operatorname{FeSO}_4 + \operatorname{H}_2 \operatorname{SO}_4 \quad (1)$

2FeSO₄ + H₂SO₄ + $\frac{1}{2}$ O₂ \rightarrow Fe₂(SO₄)₃ + H₂O, (2) а сульфат железа, в свою очередь, будучи сильным окислителем, реагирует с рядом сульфидов металлов:

 $MeS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow MeSO_4 + 2FeSO_4 + S$ (3)

Отличительной особенностью микробиологических процессов является способность собственных бактерий ускорять естественное разложение сульфидов на оксиды. Согласно кислотноосновному механизму биологического выщелачивания, эффективность процесса зависит как от физико-химических свойств, электрохимического потенциала исходного субстрата, так и от биологических особенностей бактериальных клеток [15, 16]. Доказано, что на прямом контакте бактерий с поверхностью минерала совершается стимулирование бактериальной клеткой окисления минерала «перекачкой электронов» на клетку. Тем самым создаются условия для жизнеобеспечения клеток бактерий и их участия в формировании «биокоррозии» минеральной частицы. Ведущую роль в этом механизме играет способность микроорганизмов прикрепляться к субстратам. Эти факторы в совокупности обеспечивают разрушение даже таких устойчивых кристаллических структур, как силикаты, кварц, алюмосиликаты и др., присутствующих в исследуемом нами исходном сырье и являющихся носителями германия и галлия, изоморфно замещающими в этих фазах кремний и алюминий.

выводы

В результате проведенной работы было показано, что достаточно высокие результаты, с точки зрения извлечения галлия и германия из золы от сжигания угля, могут быть достигнуты как с использованием традиционных химических методов (извлечение Ga и Ge на 81,85 и 86,24 % соответственно), так и благодаря окислительной активности микроорганизмов собственной микробиоты сырья (86,14 и 89,75 %).

Кислотные технологии требуют использования растворов кислот с высокой концентрацией, что требует соблюдения определенных условий и необходимости использования специального оборудования, процессы являются экологически опасными. Однако они высоко эффективны, легко воспроизводимы и контролируемы. Их применение целесообразно и экономически рентабельно при переработке природных руд и сырья с высоким содержанием ценных металлов.

Процесс биовыщелачивания является привлекательной альтернативой химическим методам при переработке бедного природного или техногенного сырья. Он экологически безопасен, но длителен по времени. Установлено, что присутствующее в исходной золе в качестве собственной микробиоты сообщество ацидофильных хемолитотрофных бактерий, как мезофильных, так и умеренно термофильных, способно выщелачивать металлы с высокими показателями, разрушая достаточно устойчивые кристаллические структуры.

Дальнейшая интенсификация этого процесса возможна за счет использования целенаправленно выделенных высокоэффективных штаммов микроорганизмов, проявляющих высокую окислительную активность, а также путем изменения рецептур питательных сред и использования энергетических субстратов.

ЛИТЕРАТУРА

- Химия и технология редких и рассеянных элементов. / Под ред. К.А. Большакова. М.: Высшая школа. 1976. Т. 1. 368 с., Т. 2. 360 с.; Chemistry and technology of rare and earth elements. / Ed. K.A. Bolshakov. M: Vysshaya shkola. 1976. V.1. 368 p., V. 2. 360 p. (in Russian).
- Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Кузьмин В.И., Пантелеева М.В., Кокорина А.Н. Цветные металлы. Сб. научных статей. Красноярск: ООО «Версо». 2011. С. 360-364;
 Pashkov G.L., Saiykova S.V., Kuz'min V.I., Panteleyeva M.V., Kokorina A.N. Non-Ferrous Metals. Collectin of scientific papers. Krasnoyarsk: Verso. 2011. P.360-364 (in Russian).
- Шпирт М.Я. Физико-химические основы переработки германиевого сырья. М.: Металлургия. 1977. 264 с.; Shpirt M. Physical-chemical fundamentals of processing germanium raw materials. М.: Metallurgiya. 1977. 264 p. (in Russian).
- Селиванов Е.Н., Пономарев В.И., Кожевников Г.Н., Чумарев В.М., Танутров И.Н. Цветные металлы. Сб. научных статей. Красноярск: ООО «Версо». 2011. С. 396-402;

Selivanov E.N., Ponomarev V.I., Kozhevnikov G.N., Chumarev V.M., Tanutrov I.N. Non-Ferrous Metals. Collection of scientific papers. Krasnoyarsk: Verso. 2011. P. 396-402 (in Russian).

- Толстов Е.А., Латышев В.Е., Лильбок Л.А. // Горный журнал. 2003. № 8. С. 63 – 65;
 Tolstov Е.А., Latyshev V.E., Lil'bok L.A. // Gornyiy zhurnal. 2003. N 8. P. 63-65 (in Russian).
- Каравайко Г.И. Практическое руководство по биогеотехнологии металлов. М.: АН СССР. 1989. 371 с.; Karavaiyko G.I. A Practical Guide on biogeotechnology of metals. M.: AN USSR. 1989. 371 p. (in Russian).
- 7. **Brierley J.A.** // Mining Engineering. 2000. V. 52. N 1. P. 49 53.

 Блайда И.А., Макордей Ф.В., Слюсаренко Л.И., Васильева Т.В., Васильева Н.Ю., Иваница В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 106-109;

Blaiyda I.A., Makordeiy F.V., Slyusarenko L.I., Vasylieva T.V., Vasylieva N.Yu., Ivanitsa V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 9. P. 106-109 (in Russian).

- Блайда И.А. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2010. № 6. С. 39-45;
 Blaiyda I.A. // Energotekhnologii i resursosberezhenie. 2010. N 6. P. 39-45 (in Russian).
- Блайда И.А., Васильева Т.В., Слюсаренко Л.И., Васильева Н.Ю. Цветные металлы. Сб. научн. статей. Красноярск: ООО «Версо». 2011. С.390-395;

Биотехнологический научно-учебный центр

Blaiyda I.A., Vasylieva T.V., Slyusarenko L.I., Vasylieva N.Yu. Non-Ferrous Metals. Collection of scientific papers.Krasnoyarsk: Verso. 2011. P.390-395. (in Russian).

- Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия. 1983. 144 с.;
 Khavezov I., Tsalev D. Atomic-absorption analysis. L.: Khimiya. 1983. 144 p. (in Russian).
- Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. М.: Наука. 1973. 264 с.; Nazarenko V.A. Analytical Chemistry of Germanium. М.:
- Nayka. 1973. 264 р. (in Russian).
 13. Блайда И.А., Слюсаренко Л.И., Шанина Т.П. // Укр. хим. журнал. 2006. № 4. С. 84 87;
 Blaiyda I.A., Slyusarenko L.I., Shanina T.P. // Ukr. Khim.
- Zhurn. 2006. N 4. Р. 84-87 (in Russian).
 14. Блайда И.А., Васильева Т.В., Слюсаренко Л.И., Хитрич В.Ф., Иваница В.А. // Микробиология и биотехнология. 2012. № 3. С. 91-101;
 Blaiyda I.A., Vasylieva T.V., Sluysarenko L.I., Khitrich V.F., Ivanitsa V.O. // Mikrobiologiya i Biotekhnologiya. 2012. N 3. P. 91-101 (in Russian).
- 15. Zeng W., Wu C., Zhang R. // Trans. Nonferrous Met. Soc.China. 2009. V. 19. P. 222 227.
- 16. Cheng-Hsien Hsu, Roger G. Harrison // Hydrometallurgy. 1995. V. 37. P. 169-179.

УДК 661.152

И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, И.С. Белогур

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФАТ-ГЛАУКОНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА УКРАИНЫ

(Национальный технический университет, г. Харьков, Украина) e-mail: savenkov@kpi.kharkov.ua

В статье представлены результаты исследований аммонизации азотнокислотной вытяжки, полученной разложением низкосортного фосфорсодержащего сырья Ново-Амвросиевского месторождения. Аммонизацию вытяжки проводили в присутствии серной кислоты и сульфата аммония. Установлен механизм взаимодействия, получен ряд высокоэффективных азот-фосфорсодержащих удобрений.

Ключевые слова: низкосортная руда, азотная кислота, серная кислота, разложение, гипс, нейтрализация, удобрения

Одним из основных видов удобрений, применяемых в агропромышленном комплексе, являются фосфорсодержащие минеральные удобрения, полученные путем переработки апатитов и фосфоритов. Существующая на украинских предприятиях технологическая база производства фосфорсодержащих удобрений, ориентированная на переработку российских апатитов, в условиях полного отсутствия отечественной инфраструктуры по добыче и обогащению фосфатного сырья находится на грани исчезновения, которое может быть усугублено с прекращением поставок российского апатитового концентрата [1-3]. Удовлетворение спроса внутреннего рынка на минеральные удобрения невозможно без расширения фосфатной сырьевой базы для их производства. Решению этой проблемы в последние годы уделяется значительное внимание в части разработки технологических процессов, обеспечивающих возможность вовлечения низкосортного фосфатного сырья Украины в производство удобрений [4].

Значительная часть балансовых фосфатных руд Украины представлена бедными, низкокачественными рудами. Среднее содержание P_2O_5 в фосфатных рудах составляет 5÷15%. Одновременно в рудах содержатся соединения магния, железа и алюминия 5÷8%, CaO 15÷20%; SiO₂ 20÷30%.

Из существующих способов переработки наиболее распространенной является кислотная экстракция. Сущностью химических методов обогащения является селективное извлечение кислотами легкоразлагаемых компонентов фосфатного сырья при обеспечении перехода P_2O_5 из сырья в образующийся раствор. Наибольший интерес представляет азотно-кислотный метод, отличающийся высокой селективностью по отношению к отделяемым компонентам и хорошей фильтруемостью твердых фаз. Это дает возможность на стадии подготовки сырья извлечь из низкокачественных руд значительную часть кислоторастворимых примесей.

Эффективность селективного растворения карбонатов и силикатов фосфоросодержащего сырья зависит, в основном, от температуры, концентрации азотной кислоты в реакционной зоне, отношения жидкой и твердой фазы в обрабатываемой суспензии, продолжительности и интенсивности перемешивания. Суммирующим показателем в этих условиях является значение рН жидкой фазы. При температурах 20÷40°С скорости разложения карбонатов и силикатов различаются незначительно. С повышением температуры скорость для карбонатов и силикатов возрастает настолько, что практически вся кислота расходуется на их полное разложение. Наибольшая селективность процесса разложения достигается при следующих параметрах технологического режима: температура 45 ÷ 60 °С; рН 1,7 ÷ 3,5; концентрация исходной HNO₃: 54 ÷ 58 масс. %; норма кислоты 85 ÷ 115 % в зависимости от вида сырья; продолжительность обработки 30 ÷ 45 мин. [3-5].

Для разработки технологии азотнофосфорных удобрений использовалось сырье в виде фосфат-глауконитового концентрата Донецкого бассейна следующего состава (в масс. %): Ca₆(PO₄)₂(CO₃)₂(OH)₂ 3,0÷5,0; Ca₅(PO₄)₃F 27,0÷29,0; CaCO₃ 21,0÷23,0, MgCO₃ 0,5÷0,9; K₂O·(Al,Fe)₂O₃·(Mg,Ca)O·4SiO₂·6H₂O 13,0÷15,0; SiO₂ 26,0÷28,0; (K,Na)₂O·Al₂O₃·6SiO₂ 0,8 ÷ 1,0; (Na,K)AlSiO₄ 1,9÷2,1; Fe₂(OH)₆·Fe₂O₃0,4÷0,6. Проведенными исследованиями по разложению концентрата азотной кислотой концентрацией 56 \div 58 масс. % в широком интервале изменения технологических параметров была получена азотнокислотная вытяжка (AKB) следующего состава (в масс. %): HNO₃ 4,5 \div 5,0; H₃PO₄ 8,0 \div 9,0; Ca(NO₃)₂ 37,5 \div 40,0; Mg(NO₃)₂ 2,0 \div 3,0, (Fe,A1)(NO₃)₃ 3,3 \div 4,0, (K,Na)NO₃ 0,05 \div 1,0; остальное – вода.

Одновременно в технологии образуются отходы следующего состава, % масс: NO_3^- 1,0 ÷ 1,2; P_2O_5 0,1 ÷ 0,2; SiO_2 98,6 ÷ 98,8. Полученный осадок проходит стадию промывки слабым раствором азотной кислоты и направляется на дальнейшую переработку и использование. Образовавшийся осветленный раствор направляется на стадию аммонизации. Это позволяет дополнительно извлекать P_2O_5 [5-8]. В газовую фазу выделяется CO₂, HF, NO_x, которые утилизируются по известным технологиям.

Для получения высококачественных удобрений необходимо удалить из АКВ нитрат кальция. Наличие нитрата кальция ухудшает физикомеханические свойства удобрения (гигроскопичность, слеживаемость), что нежелательно. Для уменьшения содержания нитрата кальция в АКВ была применена технология с использованием серной кислоты и сульфата аммония. Осаждение кальция из азотнокислотной вытяжки сульфатионом осуществляется с выделением в твердую фазу CaSO₄. Отфильтрованный сульфат кальция может быть частично регенерирован аммиаком и диоксидом углерода в сульфат аммония, возвращаемый в процесс, и мел для использования известкования почв:

$$CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4(1)$$

Азотно-сернокислотной способ переработки фосфатов позволяет получать широкий ассортимент удобрений, содержащих 25÷30% питательных веществ.

В работе исследовалось влияние серной кислоты на степень извлечения CaO из азотнокислотной вытяжки. При этом протекают следующие реакции:

$$H_{3}PO_{4} + 3H_{2}SO_{4} + 6Ca(NO_{3})_{2} + 15NH_{3} \rightarrow (2)$$

$$\rightarrow 3CaHPO_{4} + 3NH_{2}PO_{4} + 12NH_{4}NO_{3} + 3CaSO_{4}$$

$$3H_{3}PO_{4} + 5Ca(NO_{3})_{2} + 6NH_{3} \rightarrow 3CaHPO_{4} + (3)$$

$$+2Ca(NO_{3})_{2} + 6NH_{4}NO_{3}$$

Методика эксперимента включала введение дозированного количества 96% H_2SO_4 в азотнокислотную вытяжку при интенсивном перемешивании. Схема лабораторной установки приведена на рис. 1.



Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – баллон аммиака;
2 – реометр; 3 – рН -метр; 4 – мешалка; 5 - контактный термометр; 6 – терморегулятор; 7 – реактор-нейтрализатор;
8 – трансформатор; 9 – емкость с серной кислотой
Fig. 1. Scheme of the lab setup: 1 – tank with pressured ammonia;
2 – rheometer; 3 – pH-tester; 4 – stirrer; 5 – contact thermometer; 6 – temperature control device; 7 – reactor-nentralizer; 8 – transformer;
9 – vessel with sulphurie acid

Анализ компонентов раствора проводили стандартными и известными методами [9].

В работе исследовалось влияние:

- количества серной кислоты, кг/кг АКВ: 5, 10, 15, 20, 25;

- температуры, °С: 30, 50, 70, 90.

Первая серия экспериментов включала ввод серной кислоты для проведения процесса конверсии нитрата кальция в сульфат по реакции:

$$Ca(NO_3)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HNO_3 \qquad (4)$$

При этом нейтрализация АКВ аммиаком не производилась.

Влияние концентрации серной кислоты $(C(H_2SO_4))$ на степень конверсии нитрата кальция $(\alpha Ca(NO_3)_2)$ при температуре T=70 °C и скорости перемешивания n=120 об/мин, приведено в табл. 1.

Таблица 1

Влияние концентрации серной кислоты на степень конверсии $Ca(NO_3)_2$ при T=330 K; pH 0,4 ÷ 0,5; ρ =1470 кг/м³; n=160 об/мин

Table 1. The influence of sulphuric acid concentration on Ca(NO₃)₂ conversion degree at T=330 K; pH $0.4 \div 0.5$; o=1470 kg/m³· n=160 rpm

	ρ=14/0 kg/m; n=100 rpm							
	С(H ₂ SO ₄), %масс.	0	9,05-9,1	15-15,3	23-23,1			
S	$Ca(NO_3)_2$	37-34	34-34,5	32-32,5	29-29,5			
lace	H_3PO_4	6,0-7,5	7,0-7,5	6,5-7,0	6,0-6,5			
6 M	HNO ₃	3,5-7,5	4,0-4,5	7,0-7,5	3,5-4,0			
°, °	Fe(NO ₃) ₃	5,0-6,0	5,8-6,0	5,4-5,55	5,0-5,2			
KE	$Mg(NO_3)_2$	1,5-1,9	1,8-1,83	1,7-1,73	1,5-1,6			
V	H ₂ O	30-36	36-36,3	33,5-34	30,5-31			
α	$Ca(NO_3)_2$	-	26,27	40,31	63,24			
C(Ca	SO ₄), % масс	-	7,45-7,5	10-10,8	12,8-13			
C(H ₂ SO _{4изб.}), % масс.	_	3,6-3,7	7,3-7,5	13-13,6			

В исследованных растворах после реакции были обнаружены (% масс.): Fe(H₂PO₄)₃ 1,6 ÷ 3,0; Ca(H₂PO₄)₂ 0,1÷ 0,15, MgSO₄ 0,035 ÷ 0,045; KHSO₄ 0,03 ÷ 0,04. Плотность суспензий составляла 1470 – 1490 кг/м³.

Анализ данных табл. 1 показывает, что максимальная степень конверсии Ca(NO₃)₂ составляет 60 ÷ 63%. Это связано с тем, что в растворе происходит накопление азотной кислоты, которая образуется по реакции (4) (исходный раствор HNO₃ 5 ÷ 7%, раствор после эксперимента HNO₃ 24,0 ÷ 24,3%). При этом образовалось максимально 13,8 ÷ 13,0 кг CaSO₄ и в растворе имелся избыток серной кислоты. Произведение растворимости сульфата кальция равно ПР_{СаSO4} = 2,5.10⁻⁵ и увеличивается в присутствии азотной кислоты. Одновременно в кислой среде равновесие реакции диссоциации серной кислоты по второй ступени смещено в сторону гидросульфатиона, что и подтверждено увеличением содержания ионов HSO_4^- в растворах.

$$H_2SO_4 \leftrightarrow H^+ + HSO_4^-$$
$$HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}(K_{\rho} = 1, 15 \cdot 10^{-2})$$
(5)

При содержании серной кислоты в исходном растворе от 14 до 20 % масс., содержание HSO₄⁻ в растворе после эксперимента составило 6,7 и 11,2 %масс. соответственно. Присутствие HSO₄⁻иона в таком количестве и тормозит образование CaSO₄. В присутствии избытка серной кислоты образуется водорастворимый Ca(HSO₄)₂ по следующей реакции [10]:

$$CaSO_{4} + H_{2}SO_{4} \longleftrightarrow Ca(HSO_{4})_{2}$$
(6)

Следующая серия экспериментов была посвящена введению сульфат-иона в виде (NH₄)₂SO₄. При этом в растворе протекала следующая реакция:

$$Ca(NO_{3})_{2} + (NH_{4})_{2}SO_{4} = CaSO_{4} + 2NH_{4}NO_{3}$$
 (7)

Проведенными исследованиями по введению в АКВ (NH_4)₂SO₄ были получены следующие результаты, приведенные в табл. 2.

В растворе было обнаружено в количестве (% масс.): NH_4NO_3 15÷16; H_2SO_4 1,4÷1,6; $Fe(H_2PO_4)_3$ 3,5÷3,6; $Ca(H_2PO_4)_2$ 0,15÷0,2; $CaSO_4$ 11,1÷11,2. Был также обнаружен гидросульфат-ион в количестве 1,5÷1,6% масс. Поэтому замена серной кислоты на сульфат аммония не обеспечила повышения степени конверсии нитрата кальция и максимально составила 40÷42%. Дальнейший ввод сульфата аммония не привел к увеличению степени конверсии. Это связано с тем, что в сильно кислой среде (pH 0,1÷0,3) доминирует фактор повышения растворимости сульфата кальция. Кроме того происходит образование HSO₄⁻ по реакции:

$$H^{+} + SO_{4}^{2-} \leftrightarrow HSO_{4}^{-} \tag{8}$$

Таблица 2

Влияние концентрации $(NH_4)_2SO_4$ на степень конверсии $Ca(NO_3)_2$ при T=330K; pH 0,4 ÷ 0,5; ρ =1470 кг/м³; n=160 об/мин

Table 2. The influence of $(NH_4)_2SO_4$ concentration on Ca $(NO_3)_2$ conversion degree at T=330 K; pH 0.4 \div 0.5;

	p=14/0 Kg/m ,	n-100 1	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	
	С(NH ₄) ₂ SO ₄ ,%масс.	0	9,1	13,4
G	$Ca(NO_3)_2$	32-34	25,2	19,3
ace	H_3PO_4	6,9-7,2	4,45	4,3
0 M	HNO ₃	4,1-4,3	5,44	5,1
~ ~	Fe(NO ₃) ₃	6,2-6,5	4,2	2,1
KE	$Mg(NO_3)_2$	1,7-1,8	1,65	1,6
A	H ₂ O	33-36	33-35	33-34
	α Ca(NO ₃) ₂	-	23,6	41,5
C	(CaSO ₄), % масс.	-	7,55	11,16
C (H ₂ SO _{4 изб.}), % масс.	-	1,0	1,57

Повышение pH до 2 при введении сульфата аммония $9 \div 10\%$ привело к увеличению в растворе Ca(H₂PO₄)₂ 3,0 ÷ 4,0%; Mg(H₂PO₄)₂ 1,0 ÷ 1,2%; NH₄NO₃ 25 ÷ 26%. Степень конверсии Ca(NO₃)₂ составила 75 ÷ 80%. Проведенный анализ 10-ти компонентной системы показал на протекание следующей брутто-реакции:

 $2Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_3 \leftrightarrow (9)$ $\leftrightarrow Ca(HPO_4)_2 + CaSO_4 + 4NH_4NO_3$

Дальнейшее повышение pH до 6-7 показало наличие в системе: NH_4NO_3 , $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2SO_4$.



Рис. 2. Влияние серной кислоты на степень конверсии Ca(NO₃)₂. Кривые: 1 – нитрат кальция; 2 – серная кислота; 3 – азотная кислота

Fig. 2. The influence of sulphuric acid on $Ca(NO_3)_2$ conversion degree. Curves: I – calcium nitrate; 2 – sulphuric acid; 3 – nitric acid

Для уменьшения концентрации нитрата кальция был организован стадийный ввод серной кислоты. Для первой стадии была выбрана степень конверсии Ca(NO₃)₂ в сульфат кальция равная $26 \div 28\%$. Во втором вводе серной кислоты степень конверсии Ca(NO₃)₂ составила $40 \div 45\%$.

Результаты исследований по влиянию количества серной кислоты на степень конверсии нитрата кальция приведены в табл. 3 и на рис. 2. Содержание в АКВ нитрата кальция находится в интервале 24 ÷ 25 %масс.

Таблица З

Влияния концентрации H_2SO_4 на степень конверсии Ca(NO₃)₂ при T=330 K; pH 0,40 ÷ 0,50; n=160 об/мин.; ρ =1366 ÷ 1379 кг/м³ *Table 3.* The influence of H₂SO₄ concentration on

Ca(NO₃)₂ conversion degree at T=330 K; pH 0.4 \div 0.5; 0=1366 \div 1379 kg/m³: n=160 rpm

			0 /							
	С (H ₂ SO ₄), % масс.	0	14,0	18,0	20,0					
S	$Ca(NO_3)_2$		24-25,0							
aco	H_3PO_4		6,5-7,0							
% W	HNO ₃		4	,0-4,5						
°`	Fe(NO ₃) ₃		4,0-4,3							
K	$Mg(NO_3)_2$		1	,0-1,2						
V	H ₂ O	38-45	40,0-41	44,0-44,5	38,0-38,5					
α	$a \operatorname{Ca(NO_3)_2}$	-	38,1	54,1	62,3					
С(CaSO ₄),% масс.		-	9,5-10,0	9,7-9,9	11,0-11,5					
C((H ₂ SO _{4 изб.}), % масс.	-	6,5-6,9	9,7-9,9	11,0-11,5					

Согласно полученным данным, рекомендованный ввод H_2SO_4 в азотнокислотный раствор составляет 14 ÷ 18%. При этом происходит увеличение концентрации азотной кислоты с 4 % до 18% за счет химического процесса, а образование фосфогипса находится на уровне 9 ÷ 12%. Установлена плотность суспензии р=2962 кг/м³, и она может быть направлена на переработку в азотнофосфорно-кальциевое удобрение.

Вторым этапом исследований являлась нейтрализация АКВ аммиачной водой $NH_3 \cdot H_2O$ концентрацией 18; 23 и 25 % масс., при одновременном вводе серной кислоты. Результаты исследований представлены в табл. 4.

Таблица 4

Нейтрализация АКВ при T=330 K; pH 1,95 ÷ 4,0; n=160об/мин.; ρ=1366 ÷ 1379 кг/м³ *Table 4*. The neutralization of nitric acid leachate at

T=3	30 K; pH 1.95	$5 \div 4$.0; ρ=1366 -	÷ 1379 kg/m	ı'; n=160 rpm					
	NH ₃ ·H ₂ O	0	18,0	23,0	25,0					
	$Ca(NO_3)_2$		31,0							
laco	H ₃ PO ₄		6,6							
6 M	HNO ₃			4,0						
°,	Fe(NO ₃) ₃			4,25						
KI	$Mg(NO_3)_2$		1,15							
V	H ₂ O	-	16,2	11,2	9,2					
C	С (H ₂ SO _{4.}), % масс.	-	18	18	18					
(С (CaSO ₄), % масс	-	24,0-24,5	14,0-14,6	10,3-10,7					
C (I	H ₂ SO _{4 изб.}), % масс.	-	0,35-0,40	6,2-6,25	8,5-9,0					

В исследованных растворах после реакции были обнаружены, (% масс.): NH₄NO₃ 35,6 \div 38,3; (NH₄)₂SO₄ 5,2 \div 7,5; CaHPO₄ 4,8 \div 5,3; Mg₃(PO₄)₂ 0,2 \div 0,4; Ca₅(OH)(PO₄)₃ 4,3 \div 11,5; FePO₄·2H₂O 3,0 \div 3,5. Плотность (кг/м³): исходного раствора 2604 – 3920, полученной суспензии 4078 – 4766.

Согласно полученным данным, повышение концентрации аммиачной воды приводит к тому, что образующаяся пульпа содержит нежелательные соединения, которые ухудшают качество удобрений: $Mg_3(PO_4)_2$, $Ca_5(OH)(PO_4)_3$, CaHPO₄. Кроме этого, Ново-Амвросиевское сырье содержит небольшое количество соединений магния, которое ухудшает реологические свойства пульпы разложения, препятствует процессу концентрирования экстракционной фосфорной кислоты в связи с высокой ее вязкостью, а также негативно влияет на процесс получения минеральных удобрений по причине существенного снижения питательных веществ в готовом продукте. При втором вводе аммиачной воды в азотнокислотный раствор для повышения pH 6÷7 при T=330 К были получены следующие результаты, представленные в табл. 5.

Таблица 5

Нейтрализация азотнокислотного раствора T=330 K, pH 4,0-7,0; n=160 об/мин., ρ=1366-1379кг/м³ *Table*. The neutralization of nitric acid solution at T=330 K; pH 4.0-7.0; ρ=1366 ÷ 1379 kg/m³; n=160 rpm

1 401	er i me nee	avi wiikiw		inti ie ueiu	solution at	1 =000 Hy	pii no m	0, p=1000	1012 119/1	n , n=1 00	1 pm
Коли-		Состав суспензии, % масс									
чество											
H_2SO_4 ,	$Ca(NO_3)_2$	H_3PO_4	HNO ₃	$MgSO_4$	$Ca(H_2PO_4)_2$	H_2O	NH ₃ ·H ₂ O	K_2SO_4	Na_2SO_4	NH ₄ NO ₃	$(NH_4)_2SO_4$
% масс			-	0		-					
2,0-2,05	0,08-1,0	4,5-5,0	3,5-4,0	0,03-0,05	0,5-0,7	32,7-33,0	5,5-6,0	0,25-0,35	0,025-0,035	45,0-45,5	4,45-4,50
2,0-2,05	0,08-1,0	4,5-5,0	3,5-4,0	0,03-0,05	0,5-0,7	32,0-3,50	6,0-6,5	0,25-0,35	0,025-0,035	45,0-45,5	4,45-4,50

В исследованных растворах после реакции были обнаружены $NH_4NO_3 \sim 49,0-49,5\%$, $(NH_4)_2SO_4 \sim 7,70-7,75\%$, CaHPO₄ ~ 0,40-0,42\%, $NH_4H_2PO_4 \sim 6,15-7,0\%$, $(Mg)Ca(H_2PO_4)_2 \sim 0,04-0,06\%$. Плотность (кг/м³): раствора 3405 – 3415, суспензий 5001 кг/м³.

В исследованных растворах после реакции были обнаружены (% масс.) NH₄NO₃ 49,0 ÷ 49,5; (NH₄)₂SO₄ 7,70 ÷ 7,75; CaHPO₄ 0,40 ÷ 0,42; NH₄H₂PO₄ 6,15 ÷ 7,0; (Mg)Ca(H₂PO₄)₂ 0,04 ÷ 0,06. Плотность (кг/м³): раствора 3405 – 3415, суспензий – 5001. Результаты проведенной работы показали, что двойная обработка улучшает качество удобрения. Согласно разработанному способу, при первом вводе серной кислоты удаляется 60% нитрата кальция из азотнокислотного раствора, а при втором вводе происходит полное его удаление, что значительно улучшает нейтрализацию азотнокислотного раствора. В результате было получено NP-удобрение с высоким содержанием питательных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

 Заречний В.Г. Виробництво фосфоровмісних мінеральних добрив підприємствами України та їх використання в сільському господарстві. Суми: ВТД "Университетская книга". 2004. № 5. С. 189;

Zarechniy V.G. Production of phosphir-containing mineral fertilizers in Ukraine and its application in agriculture.

Sumy: Universitetskaya kniga. 2004. n 5. P. 189 (in Ukrainian).

- Щеглов Л.Н. // Хім. пром. України. 2003. №3. С. 3-5; Shcheglov L.N. // Khim. Prom. Ukr. 2003. N 3. P. 3-5 (in Ukrainian).
- Білогур І.С. Технологія азотно-фосфорних добрив із фосфат - глауконітового концентрату. Автореф....к.т.н. Харків: Національний технічний університет "ХІІІ". 2009. 19с.;
 Bilogur I.S. Technology of nitrogen-phosphor fertilizers

from phosphate- glauconite concentrate. Extended abstract of candidate dissertation for technical science. Kharkov tech. universitet. 2009. 19 p. (in Ukrainian).

- Рыщенко И.М. // Хім. пром. України. 2010. №6. С. 46-52; Ryshchenko I.M. // Khim. Promysh. Ukrainy. 2010. N 6. P. 46-52 (in Ukrainian).
- Савенков А.С. // Хім. пром. України. 2011. №1. С. 40-45; Savenkov A.S. // Khim. Promysh. Ukrainy. 2011. N 1. P. 40-45 (in Ukrainian).
- Білогур І.С. // Хім. пром. України. 2011. №4. С. 33-35;
 Bilogur I.S. // Khim. Promysh. Ukrainy. 2011. N 4. Р. 33-35 (in Ukrainian).
- Рыщенко И.М. // Хім. пром. України. 2011. №5. С. 30-36; Ryshchenko I.M. // Khim. Promysh. Ukrainy. 2011. N 5. P. 30-36 (in Ukrainian).
- Кувшинников И.М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия. 1975. С. 218;
 Kuvshinnikov I.M. Analysis methods of phosphate row materials, phosphor and complex fertilizers, fodder phosphates. M.: Khimiya. 1975. P. 218 (in Russian).
- Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия. 2000. С. 480;
 Lidin R.A. Chemical properties of inorganic substancies. M.: Khimiya. 2000. Р. 480 (in Russian).

Е.А. Татаринцева, А.В. Карпенко, В. А. Лемаев, И.В. Долбня, Л.Н. Ольшанская

МОДИФИКАЦИЯ ТЕРМОПЛАСТОВ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

(Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина) e-mail: ecos123@mail.ru

Разработаны составы полимерных композиций из отходов термопластов (полиэтилен и полиэтилентерефталат), терморасширенного графита (ТРГ) и порофора для создания адсорбционных материалов. Исследованы физико-механические свойства (истираемость, измельчаемость, плотность, пористость, удельная поверхность), структура и адсорбционные свойства.

Ключевые слова: отходы, термопласты, наполнители, вспенивающие агенты, адсорбция

ВВЕДЕНИЕ

Одним из результатов антропогенной деятельности является образование отходов, среди которых отходы пластмасс занимают особое место в силу своих уникальных свойств. Ежегодный вклад России в образование пластиковых отходов составляет около одного миллиона тонн [1]. Вместе с тем, многие из них пригодны для переработки и могут использоваться как вторичные ресурсы, например, при производстве сорбционных материалов для очистки загрязненных стоков, почвы и др. Поэтому проблема утилизации полимерных отходов является сегодня наиболее актуальной, как и достаточно острая проблема очистки промышленных сточных вод.

Распространенными методами очистки сточных вод являются сорбционные. Простота аппаратурного оформления, малая энергоемкость и высокая эффективность технологий, делают их наиболее привлекательными, однако эти способы являются дорогостоящими из-за сорбционных материалов.

Использование отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полиэтилена (ПЭ) при создании новых сорбционных материалов, обладающих высокой эффективностью и низкой стоимостью, для очистки вод очень перспективно. Материалы доступны, легко перерабатываются традиционными методами – литьем под давлением, прессованием, выдуванием, экструзией и пр. [1,2], модифицируются наполнением и имеют хороший комплекс физико-химических свойств [1].

Использование углеродных сорбентов как катализаторов и поглотителей для очистки питьевой и сточной воды известно давно [3]. В промышленности широко применяются активные угли, графеновый сорбент, фуллерены, углеродные волокна (вискум, бусофит, перлит, терморасширенный графит (ТРГ) и др.). ТРГ является материалом нового поколения и обладает всеми положительными качествами графита: химическая инертность, гидрофобность, большая удельная поверхность, устойчивость к агрессивным средам.

Известна также возможность использования вспененных полимерных и волокнистых материалов в качестве сорбентов для очистки воды и воздуха, сорбции нефтепродуктов, извлечения тяжелых металлов и других ценных компонентов [3]. Полимерные пористые материалы (ППМ) становятся конкурентами традиционным фильтрующим загрузкам, таким как керамика и металлокерамика, фильтровальные ткани, бумага и др. Это обусловлено рядом преимуществ: дешевизна (по сравнению с керамикой или металлокерамикой), возможность регулировать размеры пор, устойчивость к биообрастаниям. Кроме того, полимерные фильтры можно формовать, придавая им практически любую форму. Разнообразные методы получения ППМ на основе широкого ассортимента полимеров позволяют применять полимерные фильтры в системах водоподготовки и водоочистки, в медицинской и микробиологической промышленности [4].

Технология вспенивания таких пластиков как полистирол (ПС), полиуретан (ПУ) давно применяется и достаточно широко распространена [1,4], в то же время для ПЭТФ и ПЭ она используется крайне редко.

Новым направлением в технологии вспенивания полимеров является использование специальных химических добавок – порофоров [1,4], которые при нагревании разлагаются, выделяя углекислый газ CO₂, вспенивающий материал.

Целью настоящей работы явился поиск модифицирующих добавок для отходов термопла-

стов (ПЭТФ, ПЭ) и создание новых композиционных сорбционных материалов, отличающихся низкой стоимостью, высокой эффективностью при очистке сточных вод от тяжелых металлов (Cu(II), Zn(II)) и нефтепродуктов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования при получении сорбентов были выбраны:

- вторичный полиэтилен (ВПЭ),

- вторичный полиэтилентерефталат (ВПЭТ),

- вспенивающие агенты (порофоры),

- наполнители: терморасширенный графит (ТРГ) и окисленный графит (ОГ),

- модельные растворы сульфатов меди Cu^{2+} и цинка Zn^{2+} с концентрацией $C_{\text{нач}}=3$ мг/л,

- модельный раствор нефтепродукта (машинное масло ИА-20) $C_{\rm hav}{=}100~{\rm мг/л.}$

Вспененная композиция готовилась простым механическим перемешиванием компонентов с последующим литьем под давлением при температурах 160-190 °С для ВПЭ и 240-270 °С для ВПЭТ. Порофоры вводились в количестве от 0,5 до 2,0 (масс.%) [4]. Сорбционный композиционный материал изготавливали с добавлением 10 (масс. %) отхода ТРГ.

Для увеличения удельной поверхности сорбента в полимерную матрицу вводили 10-40 (масс.%) ОГ (Т_{расш}=160 °С) [5]. В процессе изготовления сорбента графит расширялся непосредственно в полимерной матрице. Полученный композиционный материал механически измельчали до размера зерен ~ 2 мм (рис. 1).



Рис. 1. Композиционный адсорбент Fig. 1. The composite adsorbent

Физико-механические свойства модифицированных полимерных сорбентов (МПС) исследованы в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51641-2000 на истираемость и измельчаемость.

Удельную поверхность определяли по изотерме адсорбции азота методом БЭТ, анализ рас-

пределения пор по размерам – по методу ВЈН. Структура поверхности сорбентов изучена с помощью микроскопа Альтами МЕТ 5С.

Для анализа состава композиций использовали ИК-спектрометр с фурье-преобразованием модели «Spectrum One» фирмы Perkin Elmer.

Исходные и остаточные концентрации в растворах машинного масла И-20А измеряли на приборе «Концентратомер нефтепродуктов КН-2М», тяжелых металлов меди и цинка определяли вольтамперометрическим анализатором ЭКОТЕСТ-ВА-2D с электродом «Зв1».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известны реагентные способы очистки промышленных сточных вод с высокой концентрацией ионов железа, олова, цинка, меди, хрома, когда ионы металлов осаждают в виде гидроксидов при определенных для каждого металла величинах pH, путем введения в сточные воды гидроксида или карбоната натрия [6]. При этом общее остаточное содержание тяжелых металлов в очищенной воде составляет 5–7 мг/л, в том числе медь 1–2 мг/л, цинк 2 мг/л. Доочистка таких низкоконцентрированных вод возможна только сорбционными методами.

Исследована возможность использования ТРГ в качестве наполнителя модифицированных сорбентов. ТРГ – это углеродные вспененные структуры, обладающие очень малой плотностью (1–2 r/M^3), что представляет определенную трудность при их использовании для очистки воды в исходном виде [5]. Введение ТРГ в полимерную матрицу позволяет получить гранулированный сорбционный материал, удобный в эксплуатации. Определены оптимальные составы и технологические параметры вспенивания ВПЭ и ВПЭТ.

Таблица 1

Физико-механические свойства сорбционных материалов

Table 1.	Physical and	mechanical	properties	of the s	orp-
		tion materia	ls		

Состав компози- ции, % (масс.)	Истира- емость, %	Измель- чаемость, %	Плотность, г/см ³	Поглощенная влага, %	Удельная поверхность, ^{M²/г}
ВПЭТ+10ТРГ +2 порофора (МПС-1)	0,037	0,027	0,958- 1,103	2,1	22,0
ВПЭ+10 ТРГ +2 порофора (МПС-2)	0,026	0,040	0,934	1,5	16,5
ВПЭТ+15ОГ (МПС-3)	0,068	0,1	0,793	2,2	34,5
ГОСТ Р 51641-2000	0.5	4 %	-	-	-

Проведены исследования физико-механических свойств (плотность, удельная поверхность, истираемость, измельчаемость, поглощенная влага) (табл. 1) модифицированных полимерных сорбентов (МПС-1,2,3).

Анализ полученных данных позволил установить, что они обладают достаточными прочностными свойствами (истираемость, измельчаемость) предъявляемыми к сорбционным материалам в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51641-2000.





Рис. 2. Микрофотографии поверхности сорбентов: а– МПС-1, б– МПС-2, в– МПС-3 Fig. 2. Microphotos of the surface of sorbents: а– MPS-1, б– MPS-2, в– MPS-3

Проведенные исследования химического состава композиций МПС-1,3 на основе ВПЭТ с помощью ИК-спектроскопии показали наличие группы — С=О в сложноэфирной группе, сигналы 1725,8 см⁻¹, и валентные колебания группы – ОН, сигналы 3443,6 см⁻¹, которые не обнаруживаются в немодифицированном ВПЭТ. Поэтому

можно предположить, что МПС-1, 3 можно применять для очистки вод от тяжелых металлов. Композиция МПС-2 на основе ВПЭ не имеет активных групп. Известно, что ТРГ, входящий в состав композиций, проявляет как сорбционные так и катионнообменные свойства [5], о чем свидетельствует факт появления в растворе ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH^{4+} (~45 мг·экв/л).

Микроскопический анализ поверхности сорбционных материалов показал наличие пор с размером 50-100 нм (макропоры) в сорбентах МПС-1,2, в которых графит частично блокирован полимерной матрицей (рис. 2a, 2б). В отличие от этого, на поверхности МПС-3 (рис. 2в) видны участки графита, имеющие развитую поверхность и большое количество пустот и пор различного размера от 20 до 120 нм, что подтверждается и большим значением его удельной поверхности (табл. 1).

Это может служить доказательством способности материала к физической сорбции тяжелых металлов и нефтепродуктов.

Эффективность очистки воды (Э,%) разработанными сорбентами оценивали на модельных растворах цинка, меди, нефтепродуктов (машинное масло И-20А) (табл. 2). Рекомендуемая концентрация сорбента 1–2 г/л.

Таблица 2

Характеристики сорбции веществ Table 2. Sorption characteristics of substances

Tuble 2. Solption characteristics of substances					
Состав ком-		Исходная	Концентрация		
позиции,	Вещество	концентра-	после сорб-	ר יר	
(масс. %)		ция, мг/дм ³	ции, мг/дм ³	J, 70	
ВПЭТ+10ТРГ	Cu (II)	3,13	1,15	64	
+2 порофора	Zn (II)	2,322	0,98	58	
(MПC-1)	Машинное	100.0	22.3	78	
	масло	100,0	22,5	70	
	Cu (II)	2,76	1,964	27	
± 2 Honothono	Zn (II)	2,322	0,462	19	
+2 порофора (MIIC 2)	Машинное	100.0	25.6	75	
(11110-2)	масло	100,0	25,0	15	
	Cu (II)	3,13	0,53	83	
ВПЭТ+15ОГ (МПС-3)	Zn (II)	2,322	0,64	72	
	Машинное	100.0	2.25	08	
	масло	100,0	2,55	90	

выводы

Разработаны новые модифицированные сорбенты на основе ВПЭТ и ВПЭ, обладающие удовлетворительной сорбцией по отношению к тяжелым металлам Cu (II), Zn (II) и нефтепродуктам.

Выбраны технологические параметры, позволяющие получать материалы, отличающиеся высокой механической прочностью, пористостью, низкой плотностью и др.

Установлено, что сорбенты на основе ВПЭТ (МПС-1,3), обладающие высокой эффективностью очистки от ионов тяжелых металлов Cu (II), Zn (II) и нефтепродуктов, могут быть рекомендованы в качестве сорбционных материалов для очистки сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

- Вторичная переработка пластмасс. / Под ред. Франческо Ла Мантии. С.Пб.: Профессия. 2007. 520 с.; Plastics recycling. / Ed. Francesco La Mantii. S.Pb.: Professiya. 2007. 520 p. (in Russian).
- Власов С.В. Основы технологии переработки пластмасс. М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. 239 с.; Vlasov S.V. The fundamentls of technology of plastics recycling. M.: ICC "Akademkniga." 2007. 239 p. (in Russian).
- Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н. Ресурсосберегающие технологии применения сорбентов для очистки сточных вод от нефтепродуктов. Саратов: Наука. 2010. 148 с.; Sobgaiyda N.A., Olshanskaya L.N. Resource saving technologies of sorbents for the purification of waste water from oil. Saratov: Nauka. 2010. 148 p. (in Russian).

Кафедра экологии и охраны окружающей среды

Клемпнер Д. Полимерные пены и технологии вспенивания: Пер. с англ. под ред. А.М. Чеботаря. СПб.: Профессия. 2009. 600 с.;
 Klempner D. Polymeric foams and foaming technology. Ed.

A.M. Chebotar. St.P.: Professiya. 2009. 600 p. (in Russian).

Яковлева Е.В., Яковлев А.В., Финаенов А.И. // Материалы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», 26-30 апреля 2010 г. Москва-Клязьма: ИФХЭ РАН. 2010. С. 72;

Yakovleva E.V., Yakovlev A.V., Finayonov A.I. Proceedings of the XIV All-Russian symposium with international participation «Actual problems of the theory of adsorption, porosity and adsorption selectivity». 26-30 April 2010. Moscow-Kliazma: IPCE RAS. 2010. P. 72. (in Russian).

 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. 454 с.;
 Lurie Y.Y. Handbook on Analytical Chemistry. М.:

Khimiya. 1971. 454. (in Russian).

УДК 620.197.3

М.Д. Плотникова, А.Б. Шеин

ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ ИНГИБИТОРАМИ «ФЛЭК» ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Пермский государственный университет) e-mail: ashein@psu.ru

В работе изложены результаты исследования методами гравиметрических и поляризационных измерений влияния ингибирующих композиций на основе имидазолинов на коррозионно-электрохимическое поведение стали 3 в кислых растворах, содержащих и не содержащих сероводород, в диапазоне температур от 293 до 333 К. Определена энергия активации коррозионного процесса.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, защитное действие, температура

Коррозия металлов наносит огромный экономический и экологический ущерб, особенно в нефтедобывающей промышленности. Агрессивность нефтяных сред, часто связанная с сопутствующими добыче нефти пластовыми водами, усугубляется присутствием в них H₂S и CO₂. Сероводород обладает уникальными агрессивными свойствами и способствует разрушению металлических конструкций в результате электрохимической, а также химической коррозии и водородного охрупчивания. В этой отрасли для защиты оборудования широко используют различные ингибиторы коррозии, так как их применение не требует сложного аппаратурного оформления. Ингибиторы используются как для нового, так и для уже эксплуатируемого оборудования, а также они могут быть в любой момент заменены на более эффективные или лучше приспособленные к изменившимся условиям. В последнее время для защиты от кислотной и сероводородной коррозии широкое распространение получили смесевые ингибиторы на основе азотсодержащих органических соединений и органических растворителей [1].

Целью настоящего исследования явилось изучение защитных характеристик ингибиторов марки «ФЛЭК», созданных на основе различных

комбинаций имидазолинов, в условиях кислотной и сероводородной коррозии, а также сравнение их с уже использующимися композициями сходного состава. С целью установления природы поляризации в работе определена эффективная энергия активации коррозионного процесса. Температурно-кинетический метод, в основе которого лежит изучение зависимости скорости электрохимической реакции от температуры, был предложен С.В. Горбачевым [2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах, изготовленных из малоуглеродистой стали Ст3 состава, % (масс.): Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2 в водном растворе 0,1 М HCl и в тех же условиях в присутствии 100 мг/л H₂S. Сероводород получали непосредственно в рабочем растворе путем введения соответствующего количества Na₂S, взаимодействующего с HCl. Растворы готовили из реактивов марки «х. ч.» на дистиллированной воде.

В качестве ингибиторов использовали промышленные композиции как отечественного (ФЛЭК ИК-201А и ФЛЭК ИК-201Б, ХПК-002(120)Б), так и импортного производства (Scimol WS 2111), представляющие собой продукты органического синтеза, имеющие в составе имидазолины (табл. 1). Ранее [3] данные композиции были изучены в нейтральных средах, а также в кислых средах, не содержащих сероводород. Концентрация ингибиторов варьировалась в пределах 25–200 мг/л.

Скорость коррозии малоуглеродистой стали определяли по потере массы образцов размером 20×25×1 мм (не менее трех образцов на точку) при комнатной температуре. Продолжительность эксперимента составляла 24 ч. Перед испытаниями образцы зачищали на абразивном круге и обезжиривали этиловым спиртом. На основании полученных результатов рассчитан суммарный ингибиторный эффект исследуемых композиций

$$Z_{\Sigma} = \left(K^0 - K^{unz}\right) / K^0 \times 100\%$$

и степень ингибирования $\gamma = \frac{\kappa}{K^{uH2}}$,

где K^0 и K^{une} – скорости коррозии стали, соответственно в чистом растворе и с добавкой ингибиторов, г/м².ч.

Скорость коррозии стали при повышенных температурах (T=303–333 K) определяли с помощью поляризационных измерений. Регистрация поляризационных кривых осуществлялась с помощью электрохимического измерительного комплекса Solatron 1280С со скоростью развертки потенциала 3·10⁻⁴ B/c. Электрод сравнения – хлорид серебряный, вспомогательный электрод – платиновый. Для электрохимических измерений использовалась стандартная электрохимическая ячейка ЯСЭ-2 с разделенным катодным и анодным пространством. Все потенциалы Е приведены относительно стандартного водородного электрода.

Таблица 1

Общая характеристика исследуемых ингибиторов
<i>Table 1.</i> General description of investigated inhibitors

Мо	Название	
J\≌	ингиби-	Состав, характеристика, применение
11/11	тора	
	VIIV 002	Смесь имидозолинов и амидоаминов,
1.	(120)E	оксиэтилированных полиэфиров выс-
	(120) b	ших жирных кислот в растворителе
		Сложная композиция ПАВ различной
		химической природы – алкилимидазо-
		линов, амидоимидазолинов, аминов,
		оксиалкилированных аминов, фосфор-
		содержащих органических соедине-
		ний, четвертичных аммониевых со-
2	Scimol	единений в спирто-ароматических рас-
^{2.} WS 2111	творителях. Водорастворим.	
		Предназначен для антикоррозионной
		защиты нефтепромыслового оборудо-
		вания и трубопроводов систем сбора и
		транспорта обводненной нефти, утили-
		зации сточных вод и систем поддержа-
		ния пластового давления.
		Композиция имидазолинов с длиной
	ΦΠЭK	углеводородного радикала С10 - С14,
3.	ΨΠ 3 Κ- μν201 λ	растворенных в смеси полярных орга-
	IIII201A	нических растворителей. Содержание
		активной основы 30%.
		Композиция состоит из смеси имида-
	Φ∏ЭК₋	золинов с длиной углеводородного
4.	WK2015	радикала С10 – С14, полярных органи-
	rik201b	ческих растворителей, легкого талово-
		го масла и неионогенных ПАВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты гравиметрических испытаний приведены в табл. 2. В фоновом растворе 0,1 М HCl скорость коррозии увеличивается с введением 100 мг/л H₂S с 0,833 г/м²·ч до 2,325 г/м²·ч, что свидетельствует о его стимулирующем влиянии. Увеличение скорости коррозии в присутствии H₂S связано, очевидно, с участием его в процессе в качестве дополнительного катодного деполяризатора. Кроме того, стимулирующее действие H₂S по отношению к ионизации металла может быть связано с тем, что на поверхности металла образуется комплексная частица (Fe-H-S-H)_{адс}, обладающая каталитическими свойствами. Образование такой хемосорбированной частицы приводит к ослаблению связей между атомами металла и облегчению их ионизации. В отличие от нейтральных сред, где значительную роль в процессе коррозии играют сульфидные пленки, в кислых растворах с понижением значения pH увеличивается растворимость сульфидов железа

Таблица 2

Защитное действие ингибиторов на Ст3 в 0,1 М НСl с добавкой и без H₂S

Table 2. Protective action of inhibitors on St 3 steel in0.1M HCl with and without H2S

		0.1 M UC	0,1 M HCl+
Ингибитор	С, г/л	0,1 M HCI	100 мг/л H_2S
-		Z,%	Z,%
	0,025	63,5	94,4
	0,05	75,7	94,6
ФЛЭК-ИК201А	0,075	79,4	95,6
	0,1	80,6	96,2
	0,2	83,9	93,7
	0,025	63,3	83,1
	0,05	78,2	88,9
ФЛЭК-ИК201 Б	0,075	79,4	89,2
	0,1	79,7	89,2
	0,2	92,1	89,5
	0,025	65,7	92,7
	0,05	69,0	93,7
Scimol WS 2111	0,075	82,7	94,7
	0,1	86,9	95,7
	0,2	83,2	95,2
	0,025	59,9	93,1
ХПК – 002(120) Б	0,05	73,1	93,3
	0,075	75,0	93,8
	0,1	77,4	95,9
	0,2	74,1	95,2

Как видно из табл. 2, введение исследуемых ингибиторов значительно тормозит процесс коррозии, причем присутствие H₂S положительно влияет на их эффективность за счет эффекта синергизма [4]. Наибольшую эффективность в испроявили следуемых условиях ингибиторы ФЛЭК-ИК201А и Scimol WS 2111, это говорит о том, что исследуемые нами ингибиторы ФЛЭК не уступают по своей эффективности импортному аналогу и несколько превышают защитное действие отечественного ингибитора на основе имидазолинов. Высокий ингибиторный эффект композиции Scimol WS 2111, по-видимому, объясняется сложным многокомпонентным составом.

Анализ поляризационных кривых, представленных на рис. 1, 2 показывает, что в присутствии ингибиторов в 0,1 М HCl замедляются оба парциальных электрохимических процесса, однако, в большей степени – катодный процесс. В кислых средах это, вероятно, объясняется протонированием входящих в состав ингибиторов N-содержащих соединений и образованием поверхностноактивных катионов, которые снижают величины



Рис.1. Поляризационные кривые СтЗ в 0,1 М HCl (1) в присутствии 0,2 г/л ингибиторов Scimol WS 2111 (2) и ФЛЭК-ИК201А (3) при различных температурах: а – 293 К, б – 313 К, в – 333 К



катодных токов. С увеличением температуры характер электродных процессов не изменяется. В сероводородсодержащих средах наблюдается смешанный характер ингибирования, так как оба



Рис. 2. Поляризационные кривые Ст3 в растворе 0,1 М HCl + 100 мг/л H₂S (1) в присутствии 0,2 г/л ингибиторов Scimol WS 2111 (2) и ФЛЭК-ИК201Б (3) при различных температурах: а – 293, б – 313, в – 333 К

Fig.2. Polarization curves for St3 in 0.1 M HCl (1)+0.1 g/l of H_2S (1) with 0.2 g/l of Scimol WS 2111 (2) and FLEK-IK201B (3) inhibitors at different temperatures: a - 293, 6 - 313, B - 333 K

электродных процесса замедляются в равной степени. Такие отличия, вероятно, связаны с образованием на поверхности стали защитной пленки, которая является продуктом взаимодействия ингибитора с H₂S. В результате такого взаимодействия происходит замена промежуточного комплекса (Fe-H-S-H)_{алс}, являющегося катализатором коррозионного процесса, на другой комплекс, в состав которого входит органический радикал [5-8]. В работе [5], в частности, отмечается, что органические добавки могут вступать в химическое взаимодействие с сероводородом, образуя на поверхности металла соединения, представляющие фазовый барьер. Кроме того, авторы работы [9], исследовав ряд производных имидазолина в качестве ингибиторов сероводородной коррозии, пришли к выводу, что их эффективность в качестве замедлителей коррозии зависит от взаимодействия с поверхностью стали. Объясняется это изменением ориентации молекул ингибитора на поверхности стали. Так при малых концентрациях ингибитора наблюдается горизонтальная ориентация, а при больших – вертикальная. Импедансные исследования [9] показали, что молекулы ингибиторов коррозии образуют толстые слои мицеллярной структуры, которые служат диффузионным барьером для коррозионно-активных частиц.

Согласно результатам поляризационных измерений (табл. 3), значения защитного действия ингибиторов, рассчитанные по формуле: $Z = \frac{i_{KOP_0} - i_{KOP}}{i_{KOP_0}} \cdot 100^{\circ}$, достаточно хорошо согласу-

ются со значениями, полученными на основе данных гравиметрии. Это указывает на электрохимический механизм процесса.

Изучение температурной зависимости скорости электрохимической коррозии стали позволяет лучше понять ее природу, так как температура изменяет скорость диффузии, перенапряжение электродных процессов, степень анодной пассивности, растворимость деполяризаторов и вторичных продуктов коррозии. Используя в качестве константы скорости электрохимической реакции величину плотности тока коррозии, целесообразно, с помощью уравнения Аррениуса определить эффективные энергии активации (Е_{эф}) процесса коррозии стали в исследуемых растворах [10]. Плотность тока коррозии определяли экстраполяцией тафелевских участков поляризационных кривых на потенциал коррозии.

Расчет энергии активации производился на основании изучения зависимости lgi_{kop} от T^{-1} (рис. 3). Величину $E_{э\phi}$ вычисляли как среднее значение на основании трех независимых испытаний.

Таблица 3

Влияние ингибиторов (C=0,2 г/л) на коррозионноэлектрохимические характеристики Ст3 в 0,1М HCl без и в присутствии 100 мг/л H₂S

Table 3. Influence of inhibitors (C=0.2 g/l) on corrosion
and electrochemical parameters of St3 in 0.1M HCl
without and with 100 mg/l of H ₂ S

Ингибитор	Т, К	b_k , B	b _a , B	і _{кор} , А/м ²	Z _{эл} , %	
	0	,1 M HCl				
	293	0,112	0,062	2,34	-	
-	313	0,104	0,065	7,80	-	
	343	0,107	0,067	15,10	-	
ക്നവഗ	293	0,212	0,075	0,16	93,3	
	313	0,214	0,088	0,39	94,9	
ИК201А	343	0,234	0,094	1,10	92,7	
ക്നവഗ	293	0,223	0,072	0,16	93,2	
$\Psi J J S K$ -	313	0,280	0,078	0,45	94,1	
ИК201Б	343	0,251	0,095	0,95	93,7	
VIII	293	0,146	0,077	0,25	77,3	
XΠK- 002(120) Γ	313	0,181	0,080	0,54	93,0	
002(120) Б	343	0,158	0,079	0,79	94,7	
Calma 1 WC	293	0,169	0,082	0,38	83,8	
Scimol wS	313	0,169	0,085	0,65	91,7	
2111	343	0,175	0,085	1,33	91,1	
	0,1 M HC	Сl + 100 м	иг∕л H₂S	•		
	293	0,092	0,064	4,06	-	
-	313	0,080	0,060	10,24	-	
	343	0,083	0,058	17,12	-	
ക്നവഗ	293	0,190	0,050	0,13	96,7	
ΨΠ3K- μν201 Δ	313	0,242	0,053	0,41	96,0	
MK201A	343	0,189	0,068	0,75	95,6	
ക്നവഗ	293	0,159	0,077	0,29	92,9	
$\Psi J J S K$ -	313	0,185	0,061	0,48	95,3	
ИК201Б	343	0,212	0,057	0,93	94,5	
ХПК- 002(120) Б	293	0,145	0,041	0,19	95,4	
	313	0,141	0,063	0,51	94,9	
	343	0,128	0,068	0,68	96,0	
Saimel WS	293	0,118	0,054	0,36	91,1	
2111	313	0,102	0,055	0,55	94,6	
2111	343	0,096	0,055	0,89	94,8	

В фоновом растворе 0,1 М HCl эффективная энергия активации коррозии стали составляет 34 ± 2 кДж/моль (табл. 4). Полученный результат указывает на протекание процесса в области диффузионно-кинетического контроля [11]. Введение H₂S снижает эффективную энергию активации (E_{эф}=25±3 кДж/моль). Присутствие ингибитора в обоих случаях существенно не влияет на величину Е_{эф}. В присутствии всех исследованных ингибиторов процесс коррозии протекает в области смешанного контроля. Наибольшее увеличение диффузионной составляющей наблюдается в случае введения композиции ХПК- 002(120)Б. Вероятно, исследуемые композиции способны формировать на поверхности металла защитные полимолекулярные пленки, создающие диффузионные ограничения [12].





Рис. 3. Зависимость $lgi_{кор}$ от 1000/Т Ст3 в 0,1 М HCl (1), а также в 0,1 М HCl с добавкой 100 мг/л H₂S (3) без (2) и в при-

сутствии 0,2 г/л ингибитора ФЛЭК-ИК201Б (4) Fig.3. Dependence of lgi_{kop} on 1000/T for St3 in 0.1 M HCl (1), in 0.1 M HCl + 0.1 g/l of H₂S (3) without (2) and in the presence of 0.2 g/l of FLEK-IK201B (4)

Таблица 4

Эффективная энергия активации процесса коррозии Ст 3 в присутствии ингибиторов *Table 4.* The effective activation energy of the corrosion

pro	cess of St	t3 in the j	presence	of inhibitor	Ś
Среда	Нет ин- гиби-	ФЛЭК-	ФЛЭК-	ХПК–	Scimol

Среда	гиби- тора	ФЛЭК- ИК201А	ФЛЭК- ИК201Б	002(120)Б	WS 2111
0,1M HCl	34±2	38±2	33±1	23±2	29±3
0,1MHCl+ 100 мг/л H ₂ S	25±3	32±3	26±2	27±3	25±3

выводы

Введение ингибиторов ФЛЭК-ИК201А и ФЛЭК-ИК201Б (0,025 – 0,2 г/л) в кислые и сероводородсодержащие среды сопровождается эффективным снижением скорости коррозии СтЗ. В сероводородсодержащих средах защитное действие ингибиторов возрастает.

Исследуемые замедлители, согласно поляризационным измерениям, в кислых средах замедляют, преимущественно, катодный парциальный электрохимический процесс, в присутствии сероводорода композиции проявляют смешанный характер ингибирования.

Значения эффективной энергии активации, определенной посредством изучения температурной зависимости скорости электрохимической реакции, говорят о смешанном контроле процесса коррозии в данных условиях, а введение ингибиторов существенно не изменяет значения Е_{эф}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цыганкова Л. Е., Шитикова Е. А., Зверева А. А. // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 12. С. 12-17; **Tsygankova L.E., Shitikova E.A., Zvereva A.A.** // Korroziya: materially, zashchita. 2010. № 12. P. 12-17 (in Russian).

- Горбачев С.В. Четвертое совещание по электрохимии. Сб. научных трудов. М.: АН СССР. 1959. С. 61 – 71; Gorbachev S.V. Foutrh Meeting on Electrochemistry. Collection of scientific works. М.: AN USSR. 1959. Р. 61-71 (in Russian).
- Плотникова М.Д., Шеин А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 35-40; Plotnikova M.D., Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 3. P. 35-40 (in Russian).
- Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л. Химия. 1986. 186 с.; Reshetnikov S.M. Inhibitors of acid corrosion of metals. L.: Khimiya. 1986. 186 p. (in Russian).
- Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия. 1969. 448 с.;
 Rozenfeld I.L. Corrosion and metals protectin. М.: Metallurgiya. 1969. 448 p. (in Russian).
- Фролова Л.В., Булгаков Р.А., Игошин Р.В., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 9. С. 18 -22; Frolova L.V., Bulgakov R.A., Igoshin R.V., Kuznetsov Yu.I. // Korroziya: materially, zashchita. 2008. N 9. P. 18-22 (in Russian).
- 7. Вигдорович В.И., Закурнаев С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 44-48;

Кафедра физической химии

Vigdorovich V.I., Zakurnaev S.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 44-48 (in Russian).

 Цыганкова Л.Е., Есина М.Н., Стрельникова К.О., Лебедев П.В. Коррозия: материалы, защита. 2012. №1. С. 13-19;
 Темерикова I. Е. Есіра М.N. Strelpikova K.O. Labadov

Tsygankova L.E., Esina M.N., Strelnikova K.O., Lebedev P.V. // Korroziya: materially, zashchita. 2012. N 1. P. 13-19 (in Russian).

- Yang H., Chen J., Cao C., Cao D., Jiang X. // Journal Chinese Society Corrosion and Protection. 2001. V. 21. N 6. P. 321 327.
- Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия. 1976. 472 с.;
 Zhuk N.P. Course of corrosion theory and metals protection. M.: Metallurgiya. 1976. 472 p. (in Russian).
- Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1969. 512 с.;
 Antropov L.I. Theoretical electrochemistry. M.: Vysshaya Shkola. 1969. 512 р. (in Russian).
- Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И., Горичев И.Г., Тюрина М.В. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 8. С. 20-26; Avdeev Ya.G., Luchkin A.Yu., Kuznetsov Yu.I., Gorichev I.G., Tyurina M.V. // Korroziya: materially, zashchita. 2011. N 8. P. 20-26 (in Russian).

УДК 628.16.087

Е.Г. Филатова, Г.Н. Дударева, А.А. Соболева, Е.А. Анциферов

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕ-СКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

(Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет) e-mail: efila@list.ru, vdudareva@mail.ru, alensobo@yandex.ru, antsiferov@istu.edu

Изучены процессы электрокоагуляции ионов никеля, меди, цинка и железа с использованием алюминиевых анодов. Установлены оптимальные параметры проведения электрокоагуляционного процесса: pH, плотности тока и др. Эффективность электрокоагуляционного метода очистки в производственных условиях составила не менее 96,5 %, удельные затраты электроэнергии 0,46 кВт-ч/м³.

Ключевые слова: электрокоагуляция, гальваностоки, алюминиевые аноды, ионы никеля, ионы меди, ионы цинка, ионы железа

Развивающиеся приоритетные направления современных технологий очистки сточных вод должны быть направлены на их комплексную переработку с использованием всех ее полезных ингредиентов и созданием циклов оборотного водоснабжения. Традиционно используемый на станциях нейтрализации реагентный метод осаждения ионов тяжелых металлов в виде гидроксидов не обеспечивает необходимой степени извлечения из сточных вод токсичных компонентов. Как правило, ионы тяжелых металлов обладают достаточно высокой реакционной способностью и в сточной воде образуются устойчивые высокотоксичные соединения. Наиболее перспективными методами обезвреживания сточных вод от ионов тяжелых металлов являются физико-химические, включающие в себя электрохимические способы обработки стоков. Так, благодаря применению этих методом на производстве, очищенные стоки можно использовать в оборотной системе водоснабжения, одним из таких методов является электрохимическая коагуляция.

Теоретические и практические вопросы электрохимической очистки сточных вод, в том числе и метод электрокоагуляции, довольно полно рассмотрены во многих фундаментальных трудах [1-2]. Несмотря на значительное количество работ по электрокоагуляционной технологии очистки сточных вод, многие вопросы остаются нерешенными, пока отсутствуют обоснованные рекомендации по применению электрокоагуляционного метода для очистки различных видов промышленных сточных вод, а многие из действующих установок имеют существенные недостатки.

Цель работы – исследовать сорбционные свойства гидроксида алюминия, полученного электрохимическим путем, для интенсификации параметров электрокоагуляционного способа очистки сточных вод гальванического производства от ионов никеля, меди, цинка и железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Технические показатели и параметры работы электрокоагуляционной установки, используемой нами для изучения сорбционной способности гидроксида алюминия: объем установки – 100 см³; площадь алюминиевых электродов – 8 см²; расстояние между электродами – 1 см; плотность тока – 1,56 мА/см²; сила тока – 12,5 мА; напряжение – 12 В.

В качестве объекта исследования использовали модельные и сточные воды цеха гальванопокрытий ОАО «ИРЗ». Концентрацию ионов тяжелых металлов в растворах определяли спектрофотометрическим методом анализа, по известным методикам [3]. Содержание ионов тяжелых металлов в модельных сточных водах составило: никеля – от 1,6 до 24,7 мг/л; меди – от 2,1 до 19,0 мг/л; цинка – от 1,9 до 19,1 мг/л; – железа от 2,7 до 16,4 мг/л.

Полученный электрохимическим путем, гидроксид алюминия имеет пористую структуру гидрогеля и сорбирует на своей поверхности ионы тяжелых металлов. Величину сорбции ионов токсичных тяжелых металлов рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(c_{ucx} - c_{pabh})}{\Delta m_{Al}} \cdot V$$

где c_{ucx} – исходная концентрация ионов тяжелых металлов в сточной воде, мкг/мл; $c_{равн.}$ – остаточная концентрация ионов тяжелых металлов в сточной воде, мкг/мл; V – объем раствора электролита в электролитической ячейке, мл; Δm_{Al} – изменение массы алюминиевого анода, соответствующее конкретному промежутку времени проведения процесса электрокоагуляции, мг. В табл. 1 приведены данные по изменению массы алюминиевого анода обработке воды в стационарных условиях в нейтральной среде.

Таблица 1

Изменение массы алюминиевого анода в стацио-	•
нарных условиях	

Table 1. The change in a mass of aluminum anode at stationary conditions

	v		
Время электро-	Теоретицеское	Выход по	Практи-
коагуляции,	Ат мт	току,	ческое
МИН	Δm_{Al} , m	%	$\Delta m_{ m Al}$, мг
5	0,34		0,13
10	0,68		0,26
15	1,02		0,39
20	1,36	40	0,52
25	1,70		0,65
30	2,04		0,78
35	2,38		0,91

Для определения максимальной величины сорбции ионов тяжелых металлов электрокоагуляцию проводили при различных значениях pH: от 2 до 10. Для этого готовили ацетатноаммиачные буферные растворы и контролировали pH с помощью pH-метра «pH-340». Температуру поддерживали с помощью термостата UTU-4, исследования проводили при температуре 298, 318 и 338 К. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки. Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными.

Технические показатели и параметры работы опытно-промышленной электрокоагуляционной установки, используемой нами при проведении эксперимента в производственных условиях: производительность установки – 25-100 л/час; площадь алюминиевых электродов – 200-800 см²; расстояние между электродами – 5-20 мм; плотность тока – 6-16 А/м²; напряжение – 20-22 В.

При проведении электролиза необходимо обеспечить подачу в обрабатываемую воду заданного количества коагулирующего металла, в данном случае – алюминия. В табл. 2 приведены данные по изменению массы алюминиевого анода при электрокоагуляционной обработке воды в производственных условиях.

Таблица 2

Изменение массы алюминиевого анода в производственных условиях

Table 2. The change in a mass of aluminum anode at the production conditions

Время электрокоагуляции, мин	20
Теоретическое Δm_{Al} , мг	0,0399
Выход по току, %	98-99
Практическое ∆r	n _{Al} , мг
опыт № 1	0,0390
опыт № 2	0,0392
опыт № 3	0,0398
Относительная погрешность, %	1,15

Из представленных данных следует, что при определении массы алюминиевого анода в производственных условиях значение относительной погрешности составило около 1,15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из определяющих факторов, влияющих на сорбционную способность гидроксида алюминия, является кислотность среды. На рис. 1 и 2 представлена зависимость сорбции ионов токсичных тяжелых металлов от кислотности среды.





 Рис. 1. Зависимость сорбции ионов тяжелых металлов от кислотности среды: 1 – для никеля; 2 – для меди
 Fig. 1. The dependence of the sorption of heavy metal ions on the

acidity of medium: 1 – for nickel; 2 – for copper

Из приведенных данных видно, что максимальная величина сорбции для ионов никеля составила 410 мг/г, для ионов цинка – 360 мг/г, для ионов меди – 150 мг/г, при pH 7,6. Максимальная величина сорбции ионов железа составила 470 мг/г, при pH 6. Очевидно, это связано с тем, что pH 5÷6 является началом гидратообразования для приведенных двухвалентных ионов токсичных тяжелых металлов, величина гидратообразования для трехвалентного железа несколько ниже и составляет 3,6, а при pH > 7,8 уже начинается растворение Al(OH)₃. При этом удаление ионов тяжелых металлов из растворов при электрокоагуляции может происходить не только за счет сорбции и гидратации, а также и за счет образования труднорастворимых комплексных соединений тяжелых металлов с алюминием.



Рис. 2. Зависимость сорбции ионов тяжелых металлов от кислотности среды: 1 — для цинка; 2 – для железа

Fig. 2. The dependence of the sorption of heavy metal ions on the medium acidity: 1 - for zinc; 2 - for iron

На основании полученных экспериментальных данных по сорбции ионов токсичных тяжелых металлов, в течение первых 10 минут от начала проведения процесса электрокоагуляции, рассчитали расход алюминия в граммах, необходимый для удаления 1 г ионов никеля, меди, цинка и железа из модельных сточных вод и количество электричества по закону Фарадея.

При значении pH 7,60 зафиксирован минимальный расход алюминия и минимальный расход количества электричества для двухвалентных металлов: 3,4 г алюминия для удаления 1 г никеля, при этом расход количества электричества составил 10,1 А·ч; 6,7 г алюминия для удаления 1 г меди, расход количества электричества – 19,9 А·ч; 3,2 г алюминия для удаления 1 г цинка, расход количества электричества – 9,5 А·ч. При pH 6,0 зафиксирован минимальный расход алюминия и минимальный расход количества электричества для трехвалентного железа: 3,1 г алюминия для удаления 1 г железа, расход количества электричества составил 9,1 А·ч.

В основе метода электролитической коагуляции лежат процессы анодного растворения металлов [1]. В общем случае, анодное поведение металлов зависит от их природы, состава электролита, состояния поверхности и величины поляризации. В ходе эксперимента установлено, что максимальной величине сорбции ионов железа и никеля отвечает плотность тока 1,6 мА/см², а максимальной величине сорбции ионов цинка отвечает плотность тока 0,6 мА/см², для ионов меди – 1,25 мА/см². Дальнейшее повышение плотности тока на электродах нецелесообразно, так как приводит к снижению величины сорбируемости и сопряжено с увеличением энергозатрат. Кроме того, при повышении плотности тока возрастают поляризационные явления и пассивация электродов, что приводит к увеличению напряжения и потерям электроэнергии на побочные процессы. Наступление пассивного состояния алюминиевого анода связано с образованием на его поверхности оксидной пленки.

В практике применения электрокоагуляции, при расчётах и отработке режимов пользуются эмпирическими зависимостями, что не отражает существо процесса и затрудняет переход от экспериментальных исследований к промышленному применению электрокоагуляционных устройств.

С учетом результатов исследований сорбционной способности гидроксида алюминия в стационарных условиях, на сточных водах гальванического цеха ОАО «ИРЗ», были выполнены производственные испытания на опытно-промышленном электрокоагуляторе. При выполнении производственных испытаний было изучено влияние активной реакции среды на выход алюминия по току, проведена отработка режимов при различных плотностях и силах тока, межэлектродного расстояния, расхода воды и др.

При проведении производственных испытаний электрокоагуляционной технологии очистки сточных вод напряжение на электродах составило 22 В, плотность тока 6-16 A/m^2 , выход по току 98-99%. Сточные воды гальванического производства содержат значительное количество солей и обладают достаточно высокой электропроводностью, что позволяет вести процесс электролиза при пониженной плотности тока. В табл. 3 представлены данные по удельной нагрузке на ион алюминия в зависимости от скорости движения воды. Удельную нагрузку на ион алюминия a, г/г определяли по формуле:

$$a = \frac{(c_{uCX} - c_{KOH})}{c_{Al}},$$

где c_{ucx} – исходная концентрация ионов тяжелых металлов в сточной воде, г/м³; $c_{кон}$. – концентрация ионов тяжелых металлов в очищенной воде, г/м³; c_{Al} – концентрация ионов алюминия, г/м³.

Концентрация ионов алюминия, перешедшего в электролит, достаточно точно, согласно 1му закону Фарадея, описывается уравнением:

$$c_{Al} = \frac{k \cdot M_{\mathfrak{I}} \cdot I \cdot \tau}{W}$$

где k – коэффициент выхода металла по току, M_{9} – электрохимический эквивалент алюминия, г/(A·c);

I – сила тока, А; τ – продолжительность электролиза, с; *W* – объем обрабатываемой воды, м³.

Численное значение коэффициента выхода металла по току определяли по формуле:

$$k = \frac{M_{\mathfrak{s}(npa\kappa m.)}}{M_{\mathfrak{s}}} = \frac{(m_0 - m)}{M_{\mathfrak{s}} \cdot I \cdot \tau},$$

где $M_{_{9(npaкm.)}}$ — электрохимический эквивалент алюминия с учетом выхода по току, г/(A·c), m_0 и m— массы электродов до и после анодной поляризации, г.

	Таблица З
Показатели удельной нагрузки на ион	алюминия
Table 3. Parameters of specific load per al	uminum ion

Расход воды,	Удельная нагрузка на ион алюминия, г/г				
л/час	Ni2+	Cu2+	Zn2+	Fe3+	
25	0,47	0,19	0,30	0,54	
50	0,74	0,32	0,50	0,79	
75	0,78	0,35	0,52	0,84	
100	0,88	0,40	0,61	0,98	

Из приведенных данных видно, что нагрузка на ион алюминия в производственных условиях существенно повышается, ее максимальное значение соответствует расходу воды 100 л/час. В среднем, для удаления 1 г ионов никеля, 1 г ионов меди, 1 г ионов цинка и 1 г ионов железа расход алюминия составляет 2 г, т. е. для удаления 4 г ионов тяжелых металлов при совместном их присутствии алюминия расходуется всего 2 грамма.

Получается, что при одновременном присутствии нескольких ионов тяжелых металлов (никеля, меди, цинка и железа) в гальваностоках наблюдается снижение расхода алюминия, а, следовательно, и электроэнергии при электрокоагуляционной очистке сточных вод. Практикой очистки сточных вод установлено, что при совместном осаждении двух или нескольких ионов металлов при одной и той же величине рН достигаются лучшие результаты, чем при осаждении каждого металла в отдельности. При этом образуются смешанные кристаллы, и происходит адсорбция на поверхности твердой фазы ионов металлов, благодаря чему достигается более полная очистка от ионов тяжелых металлов при их совместном присутствии в воде [4]. Так же известно, явление синергизма электролитов, которое наблюдается при коагуляции золей смесями нескольких электролитов, т.е. коагуляция проходит в действительности под влиянием, по крайней мере, двух электролитов. Таким образом, снижение расхода алюминия при совместном присутствии ионов тяжелых металлов в воде, может происходить в

результате синергетического эффекта, полученном при смешении отдельных электролитов [5].

С учетом обработки результатов всех проведенных нами исследований были рассчитаны основные показатели эффективности очистки сточных вод – это эффективность очистки и удельные затраты электроэнергии (табл. 4), определяемые по следующим формулам:

$$\begin{aligned} \Im &= \frac{(c_{ucx} - c_{KOH})}{c_{ucx}} \cdot 100\% ,\\ p &= \frac{I \cdot U \cdot \tau}{W} , \end{aligned}$$

где *U* – напряжение на электродном пакете, В.

Таблица 4

Показатели эффективности очистки сточных вод *Table 4.* Efficiency indicators of wastewater purification

Токсичные загрязнители	Удельные затраты электроэнергии, кВтч/м3	Эффективность очистки сточных вод, %	Концентрация ио- нов металлов после очистки, г/м ³	Норматив ДК загрязняющих веществ в сточных водах [6], г/м ³
Ni ²⁺		96,5	0,079	0,28
Cu ²⁺	0.46	99,9	0,008	0,01
Zn ²⁺	0,40	99,8	0,021	0,02
Fe ³⁺		99,9	0,001	1,0

Производственные испытания показали, что метод электрокоагуляции обеспечивает высокую эффективность очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, до норм ДК [6] и ниже. Полученные нами многочисленные экспериментальные зависимости концентрации ионов тяжелых металлов от различных факторов позволяют с большей точностью рассчитать конструкцию электрокоагулятора с минимальной энергоемкостью, используемого для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод до требуемого качества. В существующей методике расчета электрокоагуляторов с алюминиевыми электродами, изложенной в СНиП 2.04.03-85, рекомендуемая анодная плотность тока составляет 80-120 А/м², pH среды 4,5-5,5. С учетом сорбционной способности гидроксида алюминия, полученного электрохимическим путем по отношению к ионам тяжелых металлов, рекомендуемая нами анодная плотность тока составляет 9-16 А/м², pH среды 7,0-7,6.

Опытно-промышленные испытания показали, что интенсифицированный метод электрокоагуляции с применением алюминиевых электродов обеспечивает высокие технологические показатели очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

 Селицкий Г.А. // Водоснабжение и канализация. 2009. № 4. С. 72-78;
 Selitsky G.A. // Vodosnabzhenie i kanalizatsiya. 2009. N 4.

Sentsky G.A. // Vodosnabznenie i kanalizatsiya. 2009. N 4. P. 72-78 (In Russian).

- Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат. 1987. 312 с.;
 Yakovlev S.V.Krasnborod'ko I.G., Rogov V.M. Technology of electrochemical purification of water. L.: Stroyizdat. 1987. P. 312 (in Russian).
- Марченко. З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир. 1971. 270 с.; Marchenko. Z. Photometric determination of elements. М.: Mir. 1971. P. 270 (in Russian).
 Серпокрылов Н.С., Вильсон Е.В., Гетманцев С.В.,
- Серпокрылов Н.С., Вильсон Е.В., Гетманцев С.В., Марочкин А.А. Экология очистки сточных вод физикохимическими методами. М.: Ассоциация строительных вузов. 2009. 261с.; Serpokrylov N.S., Vil'son E.V., Getmantsev E.V., Ma-

rochkin A.A. Ecology of wastewater purification with physical-chemical methods. M.: Assotsiatsiya Stroitel'nykh vuzov. 2009. P. 261 (in Russian).

- Шукин Д.Е., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк. 2006. 444 с.;
 Shchukin D.E., Pertsov A.V., Amelina E.A. Colloid Chemistry. M.: Vysshaya Shkola. 2006. P. 444 (in Russian).
- 6. Решение Исполнительного комитета Иркутского городского Совета народных депутатов от 10 июня 1991 г. № 37/368 "Об утверждении правил приема производственных сточных вод в систему канализации г. Иркутска". Decision of the Executive Committee of the Irkutsk City Council on June 10. 1991. № 37/368 "On approval of rules for admission of industrial waste water into the sewage system of Irkutsk." (in Russian).

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА УСКОРИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОИСКОЖ

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: m.o.mesnik@gmail.com

В статье на основе полученных данных приведены результаты для расчета энергии используемого ускорителя электронов для вулканизации искусственных кож на основе эластомеров

Ключевые слова: дозы электронного облучения, эластоискожи, пленочные материалы

В предыдущей статье [1] представлены экспериментальные данные по определению поглощенных доз при облучении искусственных кож и полимерных покрытий на основе эластомеров и пленочных материалов на основе поливинилхлорида. Приведены кривые глубинного распределения поглощенных доз при использовании ускорителей электронов с энергией от 0,5 до 2 Мэв при облучении эластоискож и пленочных материалов.

На основе полученных в предыдущей статье экспериментальных результатов на рис. 1 представлены графические схемы расчета поглощенной дозы с использованием кривой глубинного распределения.



Рис. 1. Схема для расчета поглощенной энергии в материале по кривой глубинного распределения для средней поглощенной дозы (D)

Fig. 1. Scheme for calculating the energy absorbed in a material on the depth distribution curve for the average absorbed dose (D)

Коэффициент ŋ характеризует эффективность использования энергии электронов по толщине облучаемого объекта, и представляет часть падающей энергии, которая поглощается внутри материала. Эффективную энергию можно вычислить аналитически, используя соответствующую экспериментальную кривую дозного распределения. Она представляет собой часть незаштрихованной площади, которая соответствует оптимальной толщине облучаемого материала.

$$g = \frac{S_{onm.}}{S_{onm.} + S_{\phi} + S_B + S_{no\partial.n.}}$$

где S_{onm} – часть площади кривой глубинного распределения поглощенной дозы (КГД), соответствующая оптимальной радиационной толщине облучаемого материала, и представляющая собой полезно используемую энергию электронного пучка; S_{ϕ} – заштрихованная часть площади КГД, характеризующая потери энергии на фольге; S_B – заштрихованная часть площади КГД, характери-зующая потери энергии в технологическом воздушном зазоре между фольгой и облучаемым материалом; S_{nodn} – заштрихованная часть площади КГД, характеризующая потери энергии за материалом; S_{nodn} – заштрихованная часть площади КГД, характеризующая потери энергии за материалом (на подложке); h_{ontr} – оптимальная радиационная толщина (поверхностная плотность) облучаемого материала.

Оптимальное значение эффективности использования энергии по толщине облучаемого материала представлены в таблице.

Таблица

Эффективность использования электронного пучка по толщине облучаемого объекта для различных энергий

Table. Use efficiency of electron beam on depth of object under radiation for different energies

	0	Облучаемый материал				
Энергия электронов, Мэв	Полиэтилен		Поливинилхлорид			
	14150	h_{ont} , г/см ²	ŋ	h_{ont} , г/см ²	ŋ	
	0,3	0,016	0,3	0,17	0,28	
	0,4	0,044	0,56	0,046	0,53	
	0,5	0,0730	0,67	0,078	0,66	
	0,6	0,104	0,73	0,113	0,71	
	0,7	0,133	0,79	0,130	0,76	
	0,8	0,158	0,80	0,170	0,77	
	1,0	0,230	0,82	0,210	0,82	
	2,0	0,650	0,87	0,630	0,84	
	4.0	1.300	0.88	_	-	

Расчеты выполнены с учетом энергетических потерь на титановой фольге развертывающего устройства толщиной 50 мкм и 100 мм технологическом воздушном промежутке.

На рис. 2 представлена зависимость эффективности использования электронного пучка от энергии.



Рис. 2. Эффективность электронного пучка по толщине облучаемого материала при h_{ontr} , h_{ϕ} =50 мкм, h_{B} =10 см: коэффициент использования электронного пучка (ŋ) для средней по объему дозы (D)

Fig. 2. The efficiency of the electron beam across the thickness of the irradiated material at h_{opt} , $h_f = 50 \ \mu m$, $h_b = 10 \ cm$: the utilization factor of the electron beam (η) for average volume dose (D)

Анализируя указанную зависимость и результаты табличных данных можно сделать следующие выводы:

 с увеличением энергии электронного пучка оптимальная эффективность энергии растет и достигает максимального значения (85-88%) при энергии более 1 Мэв и не зависит от энергии электронов свыше 2 Мэв;

 для электронов менее 0,8 Мэв наблюдается существенное уменьшение эффективности использования энергии из-за рассеяния, потерь энергии на фольге и в воздухе;

 – значения ŋ практически одинаковы для большинства полимерных материалов, используемых в производстве искусственных кож. Соотношение между энергией и толщиной облучаемого материала для полимеров линейно в диапазоне энергий 1-2 Мэв и может быть вычислено по следующей эмпирической формуле:

$$E = K^{-} h_{ont} + 0.32,$$

где Е – энергия электронного пучка, Мэв; К – коэффициент учитывающий форму кривой глубинного распределения в зависимости от свойств полимерного материала (К_{ПВХ}=2,5).

Приведенное выражение и выполненные расчеты для определения энергии ускоренных электронов, в зависимости от толщины облучаемого материала, относятся к пучку ускоренных электронов, перпендикулярно падающего на поверхность материала. При облучении искусственных кож и пленочных материалов шириной до 2 м пучок ускоренных электронов падает на облучаемый материал под некоторым углом d. Поэтому, естественно, увеличивается оптимальная толщина на краях материала и, соответственно, энергия электронов должна быть увеличена на ту же величину.

$$h_{onm}(KP) = \frac{h_{onm}}{\cos a},$$

где *а*– угол падения электронного пучка на краях облучаемого материала.

Как правило, для ускорителей электронов серии ЭЛВ производства института ядерной физики г.Новосибирска угол падения электронного пучка α на краях облучаемого материала составляет порядка 20 % при ширине развертывающего устройства до 1,5 м. В этом случае:

Таким образом, в представленной работе приведены результаты для расчета энергии используемого ускорителя электронов для вулканизации эластоискож и резино-технических изделий и оценки коэффициента использования электронного пучка в зависимости от энергии ускорителя.

ЛИТЕРАТУРА

 Колесников А.А., Месник М.О. // Изв. вузов Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 116-118; Kolesnikov А.А., Mesnik М.О. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 6. P. 116-118 (in Russian).

МАССОПРОВОДНОСТЬ ПРИ СУШКЕ КОЛЛОИДНЫХ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

(*Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина; **Ивановский государственный химико-технологический университет; ***Тамбовский государственный технический университет) e-mail: dmitriev_tstu@mail.ru; rudobashta@mail.ru; zueva_galina15@mail.ru

Приведены и проанализированы результаты экспериментальных исследований массопроводных свойств типичных коллоидных капиллярно-пористых материалов – семян овощных культур. Дано сопоставление коэффициентов массопроводности этих материалов с коэффициентами массопроводности других коллоидных капиллярнопористых материалов – зерновых культур.

Ключевые слова: массопроводность, сушка, кинетический режим, коллоидные капиллярно-пористые материалы

Согласно [1], к коллоидным капиллярнопористым материалам относятся капиллярнопористые материалы с проницаемыми для распределяемого вещества стенками пор. Таковыми являются все материалы растительного и животного происхождения (в частности семена), имеющие клеточное строение. Клетки прилегают одна к другой, соединены между собой особым межклеточным веществом, тяжами протоплазмы и непрерывной водной фазой, а стенки клеток проницаемы для влаги.

Механизмы переноса распределяемого вещества в материалах разного класса разные [1], если в непористых материалах – это молекулярная диффузия, то в капиллярно-пористых и коллоидных капиллярно-пористых материалах при сушке влага может перемещаться как в жидкой, так и в паровой фазе, в результате параллельного действия разных механизмов [2]. Их суммирование приводит при невысоких температурах сушильного агента (до ~100 °C) к уравнению массопроводности [1, 2]

$$i = -k\rho_0 \frac{\partial u}{\partial n} \tag{1}$$

Коэффициент массопроводности *k* необходим для описания кинетики сушки материалов, скорость протекания которых зависит от внутридиффузионного сопротивления [3,4]. Массопроводность при сушке коллоидных капиллярнопористых материалов исследована недостаточно, что предопределило необходимость проведения данного исследования. Ее исследовали зональным методом [1], в основе которого лежит опытное определение кривых сушки для единичных тел в условиях отсутствия внешнего диффузионного сопротивления ($\text{Bi}_m \rightarrow \infty$) и последующий их анализ путем разбиения диапазона влагосодержаний на ряд концентрационных зон и нахождения для них коэффициента массопроводности из решения линейного дифференциального уравнения массопроводности для единичного тела. Применение зонального метода позволяет получить зависимость коэффициента массопроводности от влагосодержания материала.

Из решения линейного дифференциального уравнения массопроводности для тел канонической формы (неограниченная пластина, бесконечный цилиндр, шар, прямоугольный параллелепипед, ограниченный цилиндр) в регулярном режиме массопроводности, в котором в решении задачи можно ограничиться одним членом убывающего бесконечного экспоненциального ряда, следует зависимость [1]

$$k_{i} = \frac{1}{\tau_{i} \sum_{j=1}^{j} \frac{\mu_{j}^{2}}{R_{j}^{2}}} \ln \frac{\prod_{j=1}^{J} B_{j,i}}{\overline{E_{i}}}, i=1,...,n; j=1,...3, \quad (2)$$

где i – номер концентрационной зоны; $\overline{E}_i = (\overline{u}_{\text{к},i} - u_p)/(\overline{u}_{\text{к},i} - u_p)$ – относительное влагосодержание семени в *i*-той концентрационной зоне; $B_{j,i}$ – коэффициент, равный [1], $B_{j,i}$ – предэкспоненциальному множителю в решении одномерной задачи диффузии для *j*-той координаты при *i* = 1; $B_{j,i} = 1$ при *i* >1; $\mu_{j,i}^2$ – корни характеристических уравнений решений задач массопроводности для тел канонической формы (неограниченная пластина, бесконечный цилиндр, шар). При Bi_m $\rightarrow \infty$: $\mu_{j,i=1}=\pi/2$; B_{j,i=1}=0,8106 – для пластины; $\mu_{j,i=1}=2,4048$; $\mathbf{B}_{j,i=1}$ =0,6917 – для цилиндра; $\mu_{j,i=1}$ = π ; $\mathbf{B}_{j,i=1}$ =0,6079 – для шара [1].

Кривые сушки, отвечающие условию Ві_{*m*}→∞, измеряли на установке, специально созданной для изучения массопроводных свойств зернистых материалов. Она представляет собой воздушный термостат, внутри которого размещена циркуляционная конвективная сушилка, содержащая центробежный вентилятор и электрокалорифер, перемещающая воздух внутри термостата по замкнутому контуру. Кассета, выполненная из латунной сетки с размещенными в ее ячейках 25-ю семенами, была подвешена к тяге торсионных весов марки «WAGA TORSYJNA - WT», ТҮР PRLT-12Т4, измерение веса осуществлялось с погрешностью 10⁻⁵ г. Установка позволяла варьировать скорость воздуха в рабочем канале в пределах 0,5 ... 8 м/с, а его температуру – в пределах $30 - 200^{\circ}$ C с погрешностью $\pm 0.2^{\circ}$ C. Внутрь термостата были помещены кюветы с адсорбентом (силикагелем КСМ) для осушения рециркулирующего воздуха - с целью поддержания его постоянной низкой влажности.

Ниже приведены семена, исследованные на массопроводность, а также их форма и размеры, принятые в расчете:

- лук сорта «Штутгартер Ризен», эквивалентный ограниченный цилиндр диаметром 1,70 мм, длиной 0,9 мм;

- горчица белая, эквивалентная сфера диаметром 2,16 мм;

- петрушка сорта «Кучерявец», эквивалентный ограниченный цилиндр диаметром 1,55 мм, длиной 0,65 мм;

- перец сладкий сорта «Соната», эквивалентный ограниченный цилиндр диаметром 4,20 мм, длиной 0,8 мм.

Указанный выше термин «эквивалентный» означает, что объем семени равен объему тела равного объема. Семена высушивали от начального влагосодержания 60%. Предварительным их фракционированием с применением измерительного микроскопа были выявлены генеральные размеры партий семян того или иного вида. Из выделенной на ситах фракции набирали пробу семян, которые увлажняли в течение 12 ч на фильтровальной бумаге, смоченной дистиллированной водой, при температуре +3°С в холодильнике. Кривые сушки снимали без извлечения образцов из сушильной камеры, досушивание до сухого веса проводили при температуре 70°С при осушении воздуха в рабочей камере силикагелем КСМ.

Кривые сушки получали при четырех температурах сушильного агента: 30, 40, 50 и 60°С при скорости воздуха 8 м/с, обеспечивающей полное снятие внешнего диффузионного сопротивления и быстрый прогрев семян, и выполнение на большей части кривой сушки условия t_м≈t_c. Об отсутствии внешнего диффузионного сопротивления судили по тому, что двукратное увеличение скорости сушильного агента не приводило к увеличению скорости сушки. Каждый опыт повторяли трижды – для повышения достоверности получаемых данных и усреднения результатов измерений по большему числу семян каждой культуры.

Рассчитанные из кривых сушки зональным методом по уравнению (2) значения коэффициента массопроводности в диапазоне влагосодержаний $u \in [0,05;0,55]$ приведены на рис. а-г в виде зависимостей $k = f(u)_{t_c}$, которые имеют вид вогнутых кривых. Точки минимума на кривых $k = f(u)_{t_0}$ практически не зависят от температуры сушильного агента и имеют место при и_{min}=0,15 – для лука и и_{тіп}=0,25 – для горчицы, перца и петрушки. Такой же характер функций $k = f(u)_{t_c}$ наблюдается у зерновок пшеницы [5], ржи разных сортов, ячменя, овса, семян рапса, исследованных в диапазоне влагосодержаний $u \in [0,09;0,21]$, сопоставление значений коэффициентов массопроводности для которых дано в [6]. Все полученные зависимости $k = f(u)_{t_c}$ с ростом влагосодержания семян вначале убывают, затем при $u = u_{\min}$ проходят через точки минимума и далее при $u > u_{\min}$ возрастают. Такой характер зависимостей $k = f(u)_t$

можно объяснить следующим.

Согласно [1,2,7], в области влагосодержаний выше максимального гигроскопического $u_{M\Gamma}$ основным механизмом внутреннего массопереноса в материалах, содержащих капиллярные поры разного размера, является капиллярная массопроводность, при которой перемещение влаги из глубинных слоев материала к его поверхности осуществляется за счет того, что тонкие капилляры высасывают жидкую влагу из более широких капилляров и подтягивают ее к поверхности за счет их большего капиллярного потенциала. Согласно нашим измерениям, максимальное гигроскопическое влагосодержание исследованных в данной работе семян, в зависимости от температуры, находится в пределах 0,21 ... 0,32 кг/кг, поэтому возрастающий характер функции $k = f(u)_t$ приходится на влажностную область материала. Поэтому можно предположить, что при $u > u_{M\Gamma}$ про-

этому можно предположить, что при $u > u_{\text{м.г.}}$ происходит преимущественное удаление межклеточной влаги, связанное с указанным выше механизмом капиллярной массопроводности.



Рис. Зависимости коэффициента массопроводности от температуры и влагосодержания: $1 - t_c = 30$ °C; $2 - t_c = 40$ °C; $3 - t_c = 50$ °C; $4 - t_c = 60$ °C (семена: а-лука сорта «Штутгартер ризен»; б - горчицы белой; в - петрушки сорта «Кучерявец»; г - перца сорта «Соната»)

Fig. 1. Dependences of mass conductivity coefficient upon the temperature and moisture content. $I - t_c = 30$ °C; $2 - t_c = 40$ °C; $3 - t_c = =50$ °C; $4 - t_c = 60$ °C (seeds: a - "Shutgarter rizen" onion; δ - white mustard; B - "Kucheryavets" parsley; Γ - "Sonata" pepper)

При *и* < *и*_{м.г.} удаляется связанная влага, согласно [1,2], в этой области влагосодержаний в коллоидных капиллярно-пористых материалах в изотермическом массопереносе участвуют такие его виды, как свободная и кнудсеновская диффузия пара, поверхностная и осмотическая диффузия, пленочное течение. По [7] основным механизмом массопереноса в этой области является диффузия пара, при этом в [7] при *и* < *и*_{м.г} коэффициент массопроводности приближенно принимают постоянным. Такое представление является приближенным и требует проверки. Логично считать, что свой вклад в общий поток влаги в гигроскопической области вносят разные механизмы массопереноса, причем доля каждого из них меняется по мере ее убыли.

Принимая локальное сорбционное равновесие между фазами в порах материала, плотность потока пара в гигроскопической области можно выразить уравнением [1]:

$$i_{\Gamma} = -D_{\Gamma}^{*} \frac{\partial C_{\Gamma}}{\partial n} = -k_{\Gamma} \rho_{0} \frac{\partial u}{\partial n}$$
(3)

где $k_{\Gamma} = D_{\Gamma}^{*} \rho_{_{Hac}} M / (\rho_{0} R^{*} T (\partial u / \partial \phi))$ – составляющая коэффициента массопроводности, описывающая массоперенос в газопаровой фазе; $(\partial u / \partial \phi)$ – производная изотермы десорбции.

Вид зависимости $k_{\Gamma} = f(u)$ в большей степени определяется функцией $(\partial u / \partial \phi)$. Для семян культур изотерма десорбции исследованных $u_p = f(\varphi)$ имеет S-образный характер (вначале с ростом ф она выпукла, а затем вогнута). Это означает, что, если бы диффузия пара при сушке семян определяла внутренний массоперенос в гигроскопической области, то зависимость $k_{z}=f(u)$ сначала возрастала - до точки перегиба на изотерме десорбции при и_{пер}, а затем убывала до значения влагосодержания и_{м.г.} на графике. Нами экспериментально получены изотермы десорбции для семян лука репчатого сорта «Штутгартер ризен» и горчицы белой при температуре 37°С. Для семян лука влагосодержание, соответствующее точке перегиба на изотерме десорбции, равно $u_{nep} \approx 0,10$, а для семян горчицы *и_{пер}≈*0,08. Сопоставление этих значений со значениями u_{\min} , соответствующих точкам минимума на графиках функций $k = f(u)_{t_o}$ при температурах $t_c = 40^{\circ}$ С (рис. а и б) показывает, что для семян лука $u_{\min} = 0,16$, а для семян горчицы $u_{\min} = 0,25$, т.е. в обоих случаях *u_{nep}*< *u*_{min}. Это означает, что убывающий характер функций $k = f(u)_{t_{o}}$ на участках $u < u_{\min}$ не соответ-

ствует механизму переноса пара, определяющую роль в этой области влагосодержаний играют иные виды внутреннего массопереноса.

В таблице сопоставлены значения коэффициентов массопроводности в точке минимума k_{\min} семян овощных и зерновых культур [6], из которой видно, что k_{\min} исследованных семян имеют тот же порядок величин, что и семян зерновых культур. С увеличением температуры от 40 до 60°С коэффициенты массопроводности разных семян овощных культур возрастают в ~1,5 ...2,8 раза (у семян зерновых 2,0...3,0 раза). Таким образом, по своим массопроводным свойствам семена овощных культур подобны семенам зерновых.

Таблица

Коэффициент массопроводности сем	мян различных
культур	

Table.	Mass conductivity	coefficient	of seeds	of various	
grains					

	U			
	Данные и	k_{min} ·10 ¹⁰ , m ² /c		
Семена	результаты анализа работ	40°C	50°C	60°C
Лук сорта «Штут- гартер ризен»		0,50	0,75	1,33
Горчица белая	Данная 0,67 работа 0,18	0,67	0,75	0,97
Петрушка сорта «Кучерявец»		0,18	0,26	0,51
Перец сладкий сорта «Соната»		0,25	0,36	0,59
Пшеница Московская 39	[5], резуль- таты ана-	0,20	0,32	0,51
Рожь Восход 2		0,26	0,37	0,52
Ячмень Михайловский	лиза в [6]	0,29	0,38	0,59
Рапс	[6]	0,32	0,50	0,91
Пшеница Московская 35		0,20	0,35	0,55
Пшеница Инна	D	0,22 0,37 0,23 0,35	0,37	0,55
Пшеница Безенчукская 139	Результаты анализа в		0,35	0,49
Пшеница Мироновская 808	נטן	0,24	0,38	0,58
Овес Горизонт		0.10	0.17	0.32

Полученные данные по k были использованы для расчета кинетики осциллирующей инфракрасной сушки семян лука репчатого и горчицы белой. Было установлено, что эти данные, определенные в условиях конвективной сушки, успешно «работают» при описании кинетики осциллирующей инфракрасной сушки, в том случае, когда кинетическая задача по своему характеру является смешаннодиффузионной.

выводы

Получены данные по коэффициентам массопроводности семян овощных культур, которые могут быть использованы для расчета кинетики сушки. Проанализирован механизм внутреннего массопереноса при сушке исследованных семян, показано, что во внегигроскопической области доминирующим механизмом может быть капиллярная массопроводность, а в гигроскопической области диффузию пара нельзя считать основным видом переноса;

По порядку величин и по характеру зависимостей от влагосодержания и температуры коэффициенты массопроводности семян овощных культур подобны коэффициентам массопроводности семян зерновых.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

 $A_{p.n.} = u_{p.n.}/C_{c.n.}$ – коэффициент распределения функции концентрационного фазового равновесия у поверхности тела, (кг/(кг сухого материала))/(кг/м³);

C – концентрация пара, кг/м³;

 D_{Γ}^{*} – коэффициент стесненной диффузии пара, M^{2}/c ;

i – плотность потока влаги, кг/(м² с);

 $i_{\rm r}$ – плотность потока влаги в газовой фазе в порах материала, кг/(м² с);

k – коэффициент массопроводности, м²/с;

М – молярная масса пара, кг/кмоль;

n – нормаль к изоконцентрационной поверхности, м;

*р*_{нас} –давление насыщенного пара, Па;

R – характерный размер тела (половина толщины, пластина, радиус цилиндра или шара), м;

R^{*} – универсальная газовая постоянная, кДж/(кмоль K);

t, T – температура, соответственно, °С и К;

 u, \overline{u} – локальное и среднее по объему тела влагосодержание материала (кг влаги)/(кг сух. м-ла);

 β_c — коэффициент массоотдачи, отнесенный к разности концентраций пара в сушильном агенте, м/с;

 ρ_0 – плотность абсолютно сухого материала, $\kappa r/ {\ensuremath{\mathsf{M}}^3};$

 $Bi_m = (\beta_c R)/(k\rho_0 A_{p.n.}) - число Био массообмен$ ное, безразмерное;

Индексы: г – газовая фаза в порах материала; м.г. – максимальный гигроскопический; н – начальный; п.т – у поверхности тела; р – равновесный; с – сушильный агент; *m* – массообменный.

ЛИТЕРАТУРА

- Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твёрдой фазой. М.: Химия. 1980. 248 с.
 Rudobashta S.P. Mass Transfer in Systems with a Solid Phase. M.: Khimiya. 1980. 248 P. (in Russian).
- Лыков А.В. Теория сушки. Изд. 2-е, перер. и доп. М.: Энергия. 1968. 472 с.; Lykov A.V. Theory of Drying. М.: Energiya. 1968. 472 р. (in Russian).
- Климов А.М., Рудобашта С.П., Тепляков Ю.А., Нечаев В.М., Михайлов Г.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 117-120;
 Klimov A.M., Rudobashta S.P., Teplyakov Yu.A., Nechaev V.M., Mikhaiylov G.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 117-120 (in Russian).
- Зуева Г.А., Кокурина Г.Н., Дмитриев В.М., Зуев Н.А., Карасев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 106-109;
 Zueva G.A., Kokurina G.N., Dmitriev V.M., Zuev N.A., Karasyov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 106-109 (in Russian).
- 5. Забавин И.С., Рудобашта С.П., Дмитриев В.М. // Хранение и переработка сельхозсырья. 2010. № 8. С. 24 28; Zabavin I.S., Rudobashta S.P., Dmitriev V.M. // Khranenie i Pererabotka Selkhozsyriya. 2011. № 8. Р. 24 – 28 (in Russian).
- Рудобашта С.П., Моряков А.В., Дмитриев В.М. // Хранение и переработка сельхозсырья. 2012. №8. С. 42 46; Rudobashta S.P., Moryakov A.V., Dmitriev V.M. // Khranenie i Pererabotka Selkhozsyriya. 2012. N 8. C. 42 – 46 (in Russian).
- Krischer O. Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik. Springer-Verlag. Berlin-Goetingen-Heidelberg. 1956. 539 p.

Кафедра теплотехники и энергообеспечения предприятий МГАУ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ В АППАРАТЕ С МЕШАЛКОЙ: ВЛИЯНИЕ МОДЕЛИ ТУРБУЛЕНТНОСТИ

(*Institute of Thermal and Process Engineering, Cracow University of Technology, **Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: rwojtowi@pk.edu.pl

В статье представлены результаты математического моделирования турбулентного потока жидкости в аппарате с турбинной мешалкой. Исследовалось влияние модели турбулентности на прогнозируемые значения параметров потока. Вычисления были выполнены с использованием CFD-пакета Fluent, и подхода усреднения Рейнольдса для уравнений Навье-Стокса. Для замыкания системы уравнений добавлялись два уравнения, описывающих модель турбулентности. Применялись три различных модели турбулентности семейства k-& Standard k-& RNG k-& и Realizable k-&

Ключевые слова: математическое моделирование, k-є модель турбулентности, перемешивание, турбинная мешалка

ВВЕДЕНИЕ

Довольно многочисленную группу промышленного оборудования образуют аппараты с механическими перемешивающими устройствами. При проектировании новых конструкций перемешивающих устройств полезными инструментами являются CFD-пакеты, использующие при расчетах алгоритмы CFD (Computational Fluid Dynamic) [1-3]. CFD моделирования Ha базе инженерыпроектировщики могут предсказывать значения и распределения основных параметров потока для промышленных аппаратов даже самых сложных конструкций. Анализ литературы, посвященной моделированию потока жидкости в аппаратах с мешалками, показал, что большинство работ рассматривает эту проблему в очень узких рамках. Исследования часто ограничиваются одной определенной задачей или отдельным аппаратом (мешалкой), обычно турбинной мешалкой Раштона. Среди них нет обзорных и сравнительных статей, которые рассматривали бы эту проблему более широко, например, сравнивая результаты моделирования, полученные для разных типов мешалок или с помощью различных математических моделей. Первыми немногочисленными публикациями с таким подходом являются работы [4-9]. Данная статья продолжает исследования в этом направлении.

МЕТОДОЛОГИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для математического описания турбулентного движения потока жидкости в процессе перемешивания стандартные уравнения Навье-Стокса были усреднены, используя подход усреднения Рейнольдса [2, 3]. Модифицированные уравнения неразрывности и переноса импульса имеют вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i)}{\partial x_i} = 0, \qquad (1)$$

$$\frac{\partial(u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right) \right] + (2) \\ + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(-\rho \overline{u'_i u'_j} \right).$$

Последний член в уравнении (2) называется турбулентным напряжением или напряжением *Рейнольдса*. Отношение турбулентных напряжений к средним скоростным градиентам описывается гипотезой *Буссинеска* [3]:

$$-\rho \overline{u'_i u'_j} = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left(\rho k + \mu_t \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij}, \quad (3)$$

где μ_t – турбулентная вязкость, k –кинетическая энергия турбулентности.

Для замыкания системы дифференциальных уравнений (1) и (2) добавлялись два уравнения, описывающих модель турбулентности:

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i k)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + G_k - \rho \varepsilon , \quad (4)$$

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i\varepsilon)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{\varepsilon}} \right) \frac{\partial\varepsilon}{\partial x_i} \right] + S_{\varepsilon}, \quad (5)$$

где k – турбулентная кинетическая энергия, ε – скорость диссипации турбулентности, S_{ε} – источниковый член, σ_k , σ_{ε} – числа Прандтля для k и ε , G_k описывает образование турбулентной кинетической энергии за счет среднего градиента скорости:

$$G_k = -\rho \overline{u'_i u'_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i}, \qquad (6)$$

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}.$$
 (7)

При моделировании движения жидкости в аппарате с перемешивающим устройством использовались три различные модели турбулентности из семейства k- ε [14]: Standard k- ε [10], RNG k- ε [11] и Realizable k- ε модель [12], со стандартными граничными условиями [13]. Основные различия между применяемыми моделями заключаются в различном определении источникового члена (S_{ε}) для уравнения (5), а также в значениях констант (C_{μ} , C_{l} , C_{2}) и чисел Прандтля для k и ε (σ_{k} , σ_{ε}) [6, 13]. Характерные особенности тестируемых моделей турбулентности семейства k- ε описаны ниже.

Стандартная k- ε модель полуэмпирическая, основана на уравнениях переноса для турбулентной кинетической энергии k и скорости диссипации турбулентности ε . Уравнение для ε получено путем обработки экспериментальных данных и его источниковый член S_{ε} выражен эмпирическим соотношением вида:

$$S_{\varepsilon(S_{k-\varepsilon})} = C_{1(S_{k-\varepsilon})} \frac{\varepsilon}{k} G_k - C_{2(S_{k-\varepsilon})} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} .$$
 (8)

Константы модели и турбулентные числа Прандтля для k и ε были определены экспериментально и имеют следующие значения: $C_{\mu(S_{k-\varepsilon})} = 0.09$, $C_{1(S_{k-\varepsilon})} = 1.44$; $C_{2(S_{k-\varepsilon})} = 1.92$; $\sigma_{k(S_{k-\varepsilon})} = 1$; $\sigma_{\varepsilon(S_{k-\varepsilon})} = 1.3$. Модель справедлива для развитого турбулентного потока.

RNG k- ε модель турбулентности была получена с использованием статистической техники, названной методом ренормализационной группы (RNG). В источниковом слагаемом уравнения для скорости диссипации турбулентности ε имеется дополнительный член R_{ε} , который значительно улучшает точность для расчета течений с быстро изменяющимися параметрами. Для RNG k- ε модели турбулентности источниковый член выражается уравнением:

$$S_{\varepsilon(RNG_{k-\varepsilon})} = C_{1(RNG_{k-\varepsilon})} \frac{\varepsilon}{k} G_k - C_{2(RNG_{k-\varepsilon})} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} - R_{\varepsilon(RNG_{k-\varepsilon})}$$
(9)
$$R_{\varepsilon(RNG_{k-\varepsilon})} = \frac{C_{\mu(RNG_{k-\varepsilon})} \rho \eta^3 (1 - \eta / \eta_0)}{\varepsilon^2} \frac{\varepsilon^2}{k},$$
(10)

$$K_{\varepsilon(RNG_{k-\varepsilon})} = \frac{1+\beta\eta^3}{1+\beta\eta^3} \frac{k}{k}, \quad (10)$$

$$\eta = S\frac{k}{\varepsilon}; S = \sqrt{2\overline{S}_{ij}\overline{S}_{ij}}; \overline{S}_{ij} = 0.5 \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right); \eta_0 = 4.38;$$

 $\beta = 0.012.$

Realizable k- ε модель имеет два важных отличия от Standard k- ε и RNG k- ε моделей. Источниковый член в уравнении переноса для скорости диссипации энергии ε имеет новую форму. Он получен из точного уравнения переноса для среднеквадратичного отклонения скорости и имеет вид:

$$S_{\varepsilon(R_{k-\varepsilon})} = \rho C_{1(R_{k-\varepsilon})} S\varepsilon - \rho C_{2(R_{k-\varepsilon})} \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{v\varepsilon}}, \quad (11)$$
$$C_{1(R_{k-\varepsilon})} = \max\left[0.43; \frac{\eta}{\eta+5}\right]; \ \eta = S\frac{k}{\varepsilon};$$
$$S = \sqrt{2\overline{S}_{ij}\overline{S}_{ij}}; \ \overline{S}_{ij} = 0.5\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right).$$

Турбулентная вязкость вычисляется из уравнения (7), но в данной модели C_{μ} представляет собой не константу, а функцию:

$$C_{\mu(R_{k-\varepsilon})} = \frac{1}{A_0 + A_S \frac{kU^*}{\varepsilon}}$$
(12)

где $U^* \equiv \sqrt{S_{ij}S_{ij} + \widetilde{\Omega}_{ij}\widetilde{\Omega}_{ij}}$, $\widetilde{\Omega}_{ij} = \overline{\Omega}_{ij} - \varepsilon_{ijk}\omega_k$,

 Ω_{ij} – средняя скорость вращения тензора во вращающейся системе отсчета с угловой скоростью ω_k .

Константы
$$A_0$$
 и A_s находятся как:
 $A_0 = 4.04; A_s = \sqrt{6} \cos \varphi$, где: $\phi = \frac{1}{3} \cos^{-1} \left(\sqrt{6}W \right)$
 $W = \frac{S_{ij}S_{jk}S_{ki}}{\tilde{S}^3} \quad \tilde{S}^3 = \sqrt{S_{ij}S_{ij}}; \quad S_{ij} = 0.5 \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right).$

Остальные константы модели имеют следующие значения: $C_{2(R_{k-\varepsilon})} = 1.9; \sigma_{k(R_{k-\varepsilon})} = 1; \sigma_{\varepsilon(R_{k-\varepsilon})} = 1.2$ Эта модель более точно прогнозирует течение плоских и круглых струй. Она также подходит для моделирования течений с вращением, сепарацией и рециркуляцией.

Уравнения модели решались с использованием пакета Fluent 6.3.26 и метода конечных элементов [1, 2]. Движение рабочего колеса мешалки было смоделировано методом MRF (multiple reference frames). Детальное описание метода моделирования и применяемого программного обеспечения приведено в работе [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования представлены в виде векторных и профильных графиков, полученных для вертикальной плоскости сечения в аппарате.

На рис. 1 показаны примеры распределения векторов скорости жидкости, полученные для тестируемых мешалок. Как видно, турбина Раштона генерирует сильные радиальные потоки с максимальными значениями скорости жидкости в горизонтальной плоскости, соответствующей уровню рабочего колеса в аппарате (рис. 1а). Циркулирующая жидкость перекачивается в радиальных направлениях к стенкам аппарата и образует противоположно направленные асимметричные петли: верхнюю (над рабочим колесом) и нижнюю (под рабочим колесом).



Рис 1. Векторы скорости (м/с) и циркуляция потока, создаваемая в аппарате исследуемыми мешалками: а – радиальная циркуляция (турбина Раштона); б – осевая циркуляция (турбина с наклонными лопастями)

Fig. 1. The velocity vectors (m/s) and flow circulation generated in the mixing device by tested impellers: a-radial circulation (Rushton turbine), $\delta-axial$ circulation (pitched blade turbine)

Мешалка с наклонными лопастями создает в аппарате несколько иную циркуляцию, похожую на осевую. От мешалки поток жидкости направлен вертикально на дно аппарата, затем отклоняется и образует полный оборот к верху вдоль стенок. Циркуляция охватывает весь объем аппарата (рис. 1б). Максимальные значения скорости жидкости наблюдаются не в плоскости рабочего колеса мешалки, как в предыдущем случае, а под ним.

Явления, описанные выше, подтверждают графики, иллюстрирующие влияние модели турбулентности на прогнозируемые параметры потока (рис. 2,3). В ходе исследований проводился анализ радиальной $u_r^* = u_r/\pi dn$ и тангенциальной $u_r^* = u_t/\pi dn$ составляющих безразмерной скорости, полученных для различных значений безразмерного радиуса аппарата $r^* = 2r/D$. Эти две составляющие скорости являются доминирующими в радиальном потоке, созданном турбиной Раштона. Выявлено, что для обеих составляющих скорости, независимо от величины радиуса аппарата, максимум наблюдается на уровне рабочего колеса мешалки (пунктирная линия на рис. 2, 3). Однако с увеличением расстояния от центра аппарата профили становятся более плоскими. Исследования показали, что все профили скоростей, прогнозируемые на основе тестируемых моделей турбулентности, похожи и фактически накладываются друг на друга. Исключение составляет тангенциальная скорость, определенная для наименьшего радиуса в верхней части аппарата (в области свободного поверхностного вихря) (рис. 2), где RNG $k-\varepsilon$ модель дает большие (по модулю) значения скорости, чем другие модели.



Рис. 2. Осевые профили тангенциальной составляющей безразмерной скорости u_i^* для турбины Раштона при r* = 0.38 и расчете по различным моделям турбулентности: 1 – Standard k- ε ; 2 – RNG k- ε ; 3 – Realizable *k-\varepsilon*. z* = z/H Fig. 2. Axial profiles of the normalized velocity tangential component u_i^* for Rushton turbine at r* = 0.38 and different turbu-

lence models: 1 – Standard k- ε ; 2 – RNG k- ε ; 3 – Realizable k- ε . $z^* = z/H$



Рис. 3. Осевые профили безразмерной турбулентной кинетической энергии $k^* = k/(d^2 n^2)$ для турбины с наклонными лопатками при $r^{*=0.38}$ и расчете по различным моделям турбулентности: I – Standard k- ε ; 2 – RNG k- ε ; 3 – Realizable k- ε . $z^* = z/H$

Fig. 3. Axial profiles of the normalized turbulence kinetic energy $k^*=k/(d2 n2)$ for pitched blade turbine at $r^*=0.38$ and different turbulence models: l – Standard k- ε ; 2 – RNG k- ε ; 3 – Realizable k- ε : $z^* = z/H$
Для второго типа мешалки – турбинной с наклонными лопастями наблюдается осевое направление векторов скорости. Самые высокие значения осевой скорости зафиксированы в нижней части аппарата для самых маленьких радиусов (под мешалкой) и для самых больших радиусов (возле стенки), однако они имеют противоположные направления. В центральной части аппарата значения осевой составляющей скорости ниже. Наибольшие (по модулю) значения тангенциальной составляющей скорости вычислены в области под мешалкой для маленьких радиусов. Для остальных значений радиуса получены более низкие значения. Большинство тангенциальных скоростных профилей подобно, независимо от используемой модели турбулентности, однако в верхней части аппарата RNG k-є модель дает более высокие значения.

Помимо скорости в исследованиях проводился анализ параметров турбулентности: турбулентной кинетической энергии k и скорости диссипации энергии є. Для турбины Раштона самые высокие значения k и є наблюдаются, прежде всего, на уровне рабочего колеса вблизи его лопастей, а также вблизи стенки аппарата. Были выявлены значительные отличия между профилями k и полями є, прогнозируемыми с помощью используемых моделей турбулентности. Самые высокие значения k и є на уровне рабочего колеса мешалки определены с помощью Realizable k- ε модели, а самые низкие – с помощью RNG k-г модели. Подобная тенденция наблюдается также в верхней части аппарата, но значения турбулентной кинетической энергии там существенно меньше.

Для турбины с наклонными лопастями также обнаружены существенные различия между используемыми моделями турбулентности. Самые низкие значения кинетической энергии получены с использованием RNG k- ε модели, тогда как значения, прогнозируемые по Standard и Realizable k- ε моделям, больше и схожи между собой (рис. 3). Также наблюдаются большие различия в значениях параметров турбулентности в нижней части аппарата, особенно в области рабочего колеса мешалки. Это показывает существенную неустойчивость потока в реактивной струе, создаваемой рабочим колесом мешалки.

Важной количественной характеристикой процесса перемешивания в аппаратах с механическим перемешивающим устройством является безразмерный критерий Ньютона (также называемый критерием мощности):

$$Ne_m = \frac{P}{n^3 d^5 \rho},\tag{13}$$

где P – мощность, переданная жидкости рабочим колесом мешалки. Мощность находится как произведение окружной скорости мешалки $u=2\pi n$ и вращающего момента M, полученного интегрированием давления на лопасть рабочего колеса мешалки.

В таблице представлены значения критерия Ньютона, вычисленные для выбранных мешалок и тестируемых моделей турбулентности.

Таблица

Значения критерия Ньютона, вычисленные для
выбранных мешалок и тестируемых моделей тур-
булентности

Table. Th	e values of	the Newton	criterion ol	otained for
examin	ed impelle	rs and tested	turbulence	e models

	Тип мешалки				
Модель	Турбина	Турбина с наклонными			
турбулентности	Раштона	лопастями			
Standard k - ε	3.72	1.70			
RNG k - ε	3.71	1.69			
Realizable $k-\varepsilon$	3.74	1.71			

Представленные данные показывают, что, независимо от используемой модели турбулентности, значения чисел Ньютона для исследуемых типов мешалок схожи, и различия между ними незначительны. Поэтому для численной оценки мощности, переданной жидкости рабочим колесом мешалки, погрешностью конкретной модели турбулентности можно пренебречь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При анализе результатов моделирования могут быть сделаны следующие выводы. На результаты моделирования влияет вид используемой модели турбулентности. Главным образом, это касается параметров турбулентности: кинетической энергии *k* и скорости диссипации энергии є. Их значения, в зависимости от используемой модели турбулентности, значительно отличаются.

Касательно прогнозирования скоростей потока результаты моделирования подобны, и в большинстве случаев профили скоростей, вычисленные по разным моделям, накладываются друг на друга. Небольшие различия были замечены лишь для тангенциальных составляющих скорости, полученных при расчете по RNG k- ε модели для потока в верхней части аппарата. Числа Ньютона, полученные для каждой мешалки, практически идентичны, независимо от типа модели тур-булентности.

Главной целью описанных выше исследований было изучение трех выбранных моделей турбулентности (их математические описание, общие черты, различия и т.д.) и анализ влияния

каждой из них на результаты моделирования потока жидкости в аппарате с мешалкой. На следующем этапе исследований будет проводиться сравнение представленных результатов с экспериментальными данными, полученными на основе измерений, выполненных с использованием двух различных методов анемометрии: Laser Doppler Anemometry (LDA) и Particle Image Velocimetry (PIV). Только после сравнения результатов численного моделирования с экспериментальными данными появится возможность подтвердить пригодность методов CFD-моделирования для прогнозирования параметров потока в аппаратах с перемешивающими устройствами и выбрать нужную модель турбулентности для каждого конкретного случая.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Jaworski Z.** Computational Fluid Dynamic in Chemical and Process Engineering. Warsaw. 2005. (in Polish).
- 2. Anderson J.D. Computational Fluid Dynamics: The Basics with Applications. McGraw-Hill, New York. 1995.
- 3. **Pope S.B.** Turbulent Flows. Cambridge University Press, Cambridge. 2000.
- Jenne M., Reuss M. // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. P. 3921-3941.

- 5. Montante G., Lee K.C., Brucato A. Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. P. 3751-3770.
- Jaworski Z., Zakrzewska B. // Trans IchemE. 2002. V. 80. P. 846-854.
- 7. **Bujalski W., Jaworski Z., Nienow A.W.** // Trans IchemE. 2002. V. 80. P.97-104.
- Murthy B.N., Joshi J.B. // Chem. Eng. Sci. 2008. V. 63. P. 5468-5495.
- Singh H., Fletcher D.F. // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. P. 5976-5988.
- Launder B. E., Spalding D. B. // Comput. Meth. Appl. Mech. Engng. 1974. V. 3. P. 269–289.
- 11. Yakhot V., Orszag S. A. // J. Sci. Comput. 1986. V. 1. P. 1-51.
- Shih T.H., Liou W.W., Shabbir A. // Comput. Fluids. 1995. V. 24. P. 227–238.
- 13. Wójtowicz R. The numerical analysis of liquid flow in a mixing vessel equipped with Rashton turbine. 9th International Conference "Theoretical foundations of energy- and resource-saving processes, equipment and environmentally safe industries". Ivanovo. 2010. Conf. Proceed. P. 246 (in Polish).
- Урманчеев С.Ф., Мингалеев В.З., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Захаров В.П., Монаков Ю.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 90-92; Urmancheev S.F., Mingaleev V.Z., Morozov Yu.V., Nasyrov I.Sh., Zakharov V.P., Monakov Yu.B. // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 90-92 (in Russian).

УДК 66.087.97

А.Г. Липин, М.П. Бурчу, А.А. Липин

КИНЕТИКА МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

Приведены результаты экспериментального исследования процесса разделения трехкомпонентных растворов органическое вещество – неорганическая соль – вода методом электродиализа. Предложена математическая модель, позволяющая прогнозировать рациональные технологические параметры процесса разделения.

Ключевые слова: электродиализ, массоперенос, трехкомпонентный раствор, математическое моделирование

ВВЕДЕНИЕ

Проблема очистки от солей глицерина, органических кислот, мономеров, полупродуктов органического синтеза не теряет актуальности. Эффективное выделение неорганических солей из водных растворов этих веществ может быть осуществлено посредством электродиализа. Электродиализ исторически развился как метод опреснения воды и ранее для очистки сточных вод и регенерации технологических растворов он практически не применялся, за исключением очистки гальваностоков [1]. До сих пор не ясен целый ряд принципиально важных моментов использования этого метода для обработки растворов солей с концентрациями более 12 г/л, что объясняет и отсутствие надежных, устойчиво работающих технологических процессов и соответствующих аппаратов [2,3].

Цель данной работы – анализ влияния технологических и режимных параметров на кинетику электромассопереноса при разделении растворов органических веществ и электролитов путем электродиализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на лабораторной установке, состоящей из трехкамерного электродиализатора с анионообменной мембраной МА-40 и катионообменной мембраной МК-40, регулируемого источника постоянного тока, перистальтического насоса и контрольных приборов для измерения силы тока и напряжения. В качестве электродов использованы пластины из титана с оксид-рутениевым покрытием (анод) и нержавеющая сталь (катод). Схема установки представлена на рис. 1.



Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – мембраны, 2 – электроды, 3 – емкости исходных растворов, 4 – перистальтический насос, 5 – блок питания, 6 – емкости обработанных растворов, а – анодная камера, b – камера обессоливания, с – катодная камера

Fig. 1. The scheme of laboratory setup: 1 – membranes, 2 – electrodes, 3 – vessels with initial solutions, 4 – peristaltic pump,

5 – power supply unit, 6 – vessels with finished solutions, a – anode chamber, b – demineralization chamber, c – cathode chamber

Перерабатываемый раствор подавали в среднюю камеру. В качестве анолита использовали раствор серной кислоты концентрацией 0,2 моль/л, католита – раствор гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/л. Рабочая поверхность каждой мембраны составляла 112 см². Расстояние между электродами и мембранами и расстояние между мембранами составляло 2 мм.

Объем каждой камеры равен 22,5 см³. Подача растворов в камеры электромембранного аппарата варьировалась в диапазоне 2 – 16 мл/мин. Модельные растворы глицерина в качестве соли, подлежащей удалению, содержали сульфат натрия. При наложении электрического поля в результате катодного процесса образуются гидроксил-ионы. Ионы натрия переносятся через катионитовую мембрану МК-40 и таким образом в катодной камере образуется щелочь. В анодной камере образуется и концентрируется серная кислота вследствие электромиграции сульфат-ионов через анионитовую мембрану МА-40 и электродного процесса образования Н⁺-ионов. Одновременно в средней камере происходит снижение концентрации соли. В зависимости от соотношения расходов и других режимных параметров в приемных емкостях 6 концентрация раствора щелочи изменялась в диапазоне 0,1 – 1,22 моль/л, раствора кислоты в пределах 0,2 – 0,76 моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны зависимости плотности потока ионов соли от напряжения на электродах при двух значениях концентрации исходного раствора. При концентрации соли в растворе 0,56 моль/л диффузионные ограничения отсутствуют, о чем свидетельствует характер кривой с возрастающей крутизной. При концентрации соли в растворе 0,12 моль/л наблюдается явление концентрационной поляризации, приводящее к замедлению роста плотности потока ионов соли при увеличении напряжения на электродах.



Рис. 2. Зависимость плотности потока ионов соли от напряжения на электродах. Начальная концентрация соли в растворе, моль/л: *1* - 0,56, *2* - 0,12

Fig. 2. The dependence of the salt ions flux density on the voltage at the electrodes. The initial concentration of salt in a solution, mol / 1: I - 0.56, 2 - 0.12

С увеличением скорости прокачки раствора через камеры аппарата интенсивность массопереноса увеличивается. Возрастание плотности потока вещества через мембрану при увеличении скорости движения раствора соли иллюстрирует график рис. 3. Начальная концентрация соли равна 0,55 моль/л, напряжение на электродах – 6 В.



Рис. 3. Зависимость плотности потока ионов соли от скорости движения раствора Fig. 3. The dependence of the salt ions flux density on the solution velocity

При достаточном времени пребывания в аппарате в получаемом диализате выделяемая соль практически отсутствует. На основании проведенных экспериментов по выделению солей из растворов органических веществ можно сделать заключение о том, что возможна переработка растворов с концентрацией соли до 1 моль/л.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделируется процесс выделения сульфата натрия из раствора в трехкамерном электродиализном аппарате лабораторного масштаба (рис.1), камеры которого разделены катионоактивной МК и анионоактивной МА мембранами. Канал, образованный анионо- и катионообменной мембранами, имеет прямоугольную форму. Ось Ox направлена перпендикулярно поверхности мембран, значение х=0 соответствует границе катионообменная мембрана / раствор, а $x=R_A$ – границе анионообменная мембрана / раствор. Ось Оу направлена вдоль поверхности мембран, значение y=0 соответствует входу в канал, а y=L – выходу из канала.

Рассматривается стационарный процесс, соответствующий непрерывному режиму работы лабораторной установки. Принимается, что градиент электрического потенциала имеет место только в поперечном направлении. При проведении эксперимента в исследованном диапазоне концентраций исходных растворов, их расходов и плотностей тока зафиксировано незначительное повышение температуры раствора (1 \div 2 °C), поэтому, в целях упрощения, принимается изотермический режим работы.

Система уравнений математического описания, позволяющая рассчитать профиль концентраций ионов SO₄²⁻ в центральной камере А аппарата, включает уравнение переноса ионов под действием градиентов концентраций и электрического потенциала

$$W_{A} \frac{\partial C_{1}^{A}(x, y)}{\partial y} = D_{1} \frac{\partial^{2} C_{1}^{A}(x, y)}{\partial x^{2}} + \frac{Z_{1}F}{RT} \varphi_{A} \frac{\partial C_{1}^{A}(x, y)}{\partial x},$$

$$0 < x < R_{A}, \qquad (1)$$

с граничными условиями

$$\partial C_1^A(0, y) / \partial x = 0,$$
 (2)

$$U_{1} = -D_{1} \frac{\partial C_{1}^{A}(R_{A}, y)}{\partial x} + Z_{1}C_{1}^{A}(R_{A}, y)\frac{F}{RT}\varphi_{A} = \overline{t_{1}}\frac{i}{F}, \quad (3)$$
$$C_{1}^{A}(x, 0) = C_{1, H}^{A}. \quad (4)$$

Среднеобъемная концентрация ионов SO₄²⁻ в камере А рассчитывалась по формуле

$$C_{1,cp}^{A} = (1/R_{A}) \int_{0}^{\kappa_{A}} C_{1}^{A}(x, y) dx$$
 (5)

Аналогичная система уравнений записывается для ионов $\mathrm{Na}^{\scriptscriptstyle +}$:

$$W_{A} \frac{\partial C_{2}^{A}(x, y)}{\partial y} = D_{2} \frac{\partial^{2} C_{2}^{A}(x, y)}{\partial x^{2}} + \frac{Z_{2}F}{RT} \varphi_{A} \frac{\partial C_{2}^{A}(x, y)}{\partial x},$$

$$0 < x < R_{A}, \qquad (6)$$

$$J_{2} = -D_{2} \frac{\partial C_{2}^{A}(0, y)}{\partial x} + Z_{2}C_{2}^{A}(0, y)\frac{F}{RT}\varphi_{A} = \overline{t_{2}}\frac{i}{F}, \quad (7)$$

$$\partial C_2^A(R_A, y)/\partial x = 0,$$
 (8)

$$C_2^A(x,0) = C_{2,H}^A,$$
 (9)

$$C_{2,cp}^{A} = \left(1/R_{A}\right) \int_{0}^{R_{A}} C_{2}^{A}(x, y) \, dx \,. \tag{10}$$

В этих уравнениях C_1^A , C_1^B – концентрация ионов SO₄²⁻, соответственно, в камерах A и B; C_2^A , C_2^C – концентрация ионов Na⁺, соответственно, в камерах A и C; *y* – продольная координата; D_1 , D_2 – коэффициент диффузии ионов SO₄²⁻ и Na⁺ в растворе; *x* – поперечная координата; *Z* – заряд иона; *F* – число Фарадея; *R* – универсальная газовая постоянная; *T* – абсолютная температура; φ – градиент электрического потенциала; R_k – толщина слоя раствора *k*=A,B,C; C_{bcp}^k – средняя концентрация ионов в камере *k*=A,B,C; r_k – удельное сопротивление раствора в камере *k*=A,B,C; *L* – длина канала, \bar{t}_1 , \bar{t}_2 – числа переноса ионов SO₄²⁻ и Na⁺ в ионообменных мембранах.

Предполагая что движение потоков в камерах В (анодной) и С (катодной) в продольном направлении соответствует режиму идеального вытеснения, а в поперечном направлении – режиму идеального смешения, концентрацию ионов $SO_4^{2^2}$ в камере В и концентрацию ионов Na⁺ в камере С находим из балансовых уравнений

 $dC_{1,cp}^{B} / dy = J_{1} H / Q_{B}$, $dC_{2,cp}^{C} / dy = J_{2} H / Q_{C}$, (11) где H – высота канала; Q_{B} , Q_{C} – расходы растворов через камеры В и С.

Уравнения (1), (6), (11) дополняются условием электронейтральности $\sum_{i} z_i C_i = 0$, позво-

ляющим найти концентрации ионов H⁺ и OH⁻.

Удельная электропроводность раствора в каждой камере находится по формуле

$$r_{k} = F^{2} \sum_{i} D_{i} z_{i}^{2} C_{i,cp}^{k} / 8314T.$$
 (12)

Плотность тока определялась по выражению

$$i = \frac{\Delta U}{\left(\frac{R_{A}^{m}}{r_{A}^{m}} + \frac{R_{A}}{r_{A}} + \frac{R_{B}}{r_{B}} + \frac{R_{C}}{r_{C}} + \frac{R_{K}^{m}}{r_{K}^{m}} \right)}, (13)$$

где R_A , R_B , R_C – ширина каналов в камерах A, B, C; R_A^m , R_K^m – толщина анионообменной и катионообменной мембран; r_A^m , r_K^m – удельная электропроводность мембран.

Градиент потенциала ϕ_j и разность потенциалов в камерах U_k рассчитывались по формулам:

$$\varphi_k = i/r_k$$
, $U_k = \varphi_k R_k$, $k = A, B, C$ (14)



Рис. 4. Изменение концентрации: *1*– щелочи в катодной камере, *2*– кислоты в анодной камере, *3*– раствора соли в средней камере

Fig. 4. The concentration change of: *I*- alkali in cathode cell, *2*- acid in anode cell, *3*- salt solution in a middle cell

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра процессов и аппаратов химической технологии

Система уравнений решалась численным методом. Алгоритм расчета реализован средствами пакета Mathcad. Рассчитаны профили концентрации ионов SO_4^{2-} , Na^+ , H^+ и OH^- в камере А в условиях стационарного режима в лабораторной установке. Графики, характеризующие изменение среднеобъемных концентраций сульфата натрия, серной кислоты и гидроксида натрия в камерах А, В и С, соответственно, приведены на рис. 4.

Адекватность изложенной математической модели проверялась по значениям концентраций растворов на выходах из камер аппарата. При времени пребывания обрабатываемого раствора в аппарате 1000 с степень выделения соли составляет 99,5 %, что хорошо согласуется с опытными данными.

выводы

Предложенная математическая модель отражает наиболее важные особенности моделируемого процесса, позволяет прогнозировать концентрации растворов на выходах из камер электромембранного аппарата, силу тока при заданной разности потенциалов на электродах и может быть использована при расчете электродиализной установки.

ЛИТЕРАТУРА

- Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия. 1981. 464 с; Khvang S-T., Kammermeyer K. The membrane separation processes. M.: Khimiya. 1981. 464 p. (in Russian).
- Бурчу М.П., Липин А.Г., Струков Ю.Н. // Сб. трудов 24 Междунар. науч. конф. в 10 т. Т. 7. Секция 11. Пенза, 2011. С. 67-69;
 Burchu M.P., Lipin A.G., Strukov Yu.N. // MMTT-24:

proceedings of International scientific conference: T.7. Section 11. Penza. 2011. P. 67-69 (in Russian).

 Абоносимов О.А., Горбачев А.С., Лазарев С.И., Рябинский М.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 109-111;
 Abonosimov O.A., Gorbachev A.S., Lazarev S.I., Ryabinskiy M.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 5. P. 109-111 (in Russian).

М.А. Чешинский, А.Н. Лабутин

ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ АБСОРБЦИИ ГАЗОЖИДКОСТНОГО СИЛЬНО ЭКЗОТЕРМИЧНОГО ПРОЦЕССА ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ

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

В работе предложена методика определения оптимальных габаритов абсорбера, обеспечивающих заданное значение степени насыщения жидкости поглощаемым компонентом с учетом полидисперсности распыла жидкости и распределения частиц по углу вылета на выходе из форсунки. Методика основана на модели процесса тепломассообмена единичной капли жидкости с газовой фазой.

Ключевые слова: оксиэтилирование, стадия абсорбции, распыливание, моделирование, оптимизация

Процессы оксиэтилирования воды, спиртов, фенолов, аминов широко используются в химической промышленности для получения этиленгликоля, его простых и сложных эфиров, этаноламинов и др., имеющих важное значение для химического комплекса страны [1,2].

Указанные полупродукты являются исходным сырьем в производстве поверхностноактивных веществ, антифризов, лакокрасочных композиций, косметических средств, гидротормозных жидкостей и пр. [1–3].

В связи с вышесказанным, исследования многих ученых посвящены изучению кинетических закономерностей и управлению селективностью процесса оксиэтилирования, а также вопросам аппаратурно-технологического оформления процессов [1,4–8].

Так в работах [7–9] приведены результаты исследований газожидкостного процесса оксиэтилирования метанола с целью получения гидротормозных жидкостей – смеси метиловых эфиров полиэтиленгликолей, преимущественно, с тремячетырьмя присоединенными молекулами оксида этилена к спирту.

С учетом высокого теплового эффекта процесса оксиэтилирования спиртов авторами [8] предложено организовывать непрерывный газожидкостной процесс оксиэтилирования в несколько стадий: стадия физической абсорбции оксида этилена метанолом или смесью метанола с гликолями при низкой температуре, стадия химического взаимодействия в трубчатом жидкофазном реакторе и стадия разделения реакционной смеси с организацией рецикла по легким нецелевым компонентам. В работе [8] проведена оптимизация трубчатого реактора, определены размеры аппарата, температурный режим, а также состав исходной смеси, подаваемой на вход реактора, обеспечивающие максимальный выход целевых продуктов при заданном соотношении метилового эфира триэтиленгликоля к метиловому эфиру тетраэтиленгликоля (МЭТЭГ:МЭТтЭГ) на его выходе и заданной производительности по ним.

В работах [10,11] рассмотрены основные закономерности процессов тепло- и массообмена в полом распыливающем абсорбере (ПРА) в двухфазной системе газ-распыленная жидкость, но не ставилась задача оптимизации стадии абсорбции.

Выбор аппарата данного типа обусловлен физико-химическими характеристиками системы газ-жидкость и требованиями к организации процесса: 1) газовая фаза хорошо растворима в жидкой фазе и подается в аппарат в чистом виде без газа носителя; 2) процесс сопровождается существенным тепловым эффектом [12]; 3) в силу взрыво- и пожароопасности, а также с целью сбережения энергоресурсов предлагается осуществлять полное поглощение подаваемой в аппарат газовой фазы (оксида этилена); 4) подача газовой фазы в аппарат осуществляется равномерно по его высоте, перемещение ее в аппарате практически отсутствует.

В качестве распыливающего устройства предлагается использовать центробежноструйную форсунку, которая обеспечит максимальную равномерность распределения жидкости по сечению факела распыла. Такие форсунки применяются в полых и насадочных тепломассообменных аппаратах, методика их расчета приведена в [13].

Задача аппаратурно-технологической оптимизации абсорбера заключается в определении габаритов аппарата (диаметр, высота), температуры жидкой фазы на входе в абсорбер, среднего диаметра жидких капель, обеспечивающих требуемый состав жидкой фазы, насыщенной поглощаемым компонентом, на его выходе при заданной нагрузке по жидкой фазе и ее составе. Оптимизация проводится при выбранных значениях температуры и давления газовой фазы на входе в абсорбер, при которых подаваемый оксид этилена будет находиться в газообразном состоянии.

Математическая формулировка задачи оптимизации имеет вид:

$${H^{*,D^{*}}}=\arg_{H,D}\min\{(x^{3ao}-x(H,D))^{2}\},\$$

где H, D – высота и диаметр абсорбера, м; $x^{3a\partial}$, x – заданная и текущая степень насыщения жидкой фазы поглощаемым компонентом (оксидом этилена), кмоль/кмоль смеси. Индексом (*) обозначены оптимальные значения параметров.

После определения требуемых габаритов ПРА необходимо вычислить перепад давления на форсунке ΔP , ее конструктивные параметры (определяемые через диаметр сопла d_c), обеспечивающие при заданной нагрузке по жидкой фазе на входе желаемые параметры функции распределения частиц по размерам.

Для решения задачи оптимизации разработана математическая модель полого распыливающего абсорбера, программное средство для моделирования и расчета.

При этом основной математической моделью ПРА является модель процесса тепломассопереноса в единичной жидкой капле, движущейся в газовой среде, состоящей из поглощаемого компонента [7].

$$\frac{dV_{X}}{d\tau} = -\frac{1}{m} \cdot \left[F_{CX} + V_{X} \cdot \frac{dm}{d\tau} \right],$$

$$\frac{dV_{Y}}{d\tau} = \frac{1}{m} \cdot \left[m \cdot g - F_{CY} - V_{Y} \cdot \frac{dm}{d\tau} \right],$$

$$\frac{dX}{d\tau} = V_{X},$$

$$\frac{dY}{d\tau} = V_{Y},$$
(1)
$$\frac{dx}{d\tau} = (1 - x) \cdot \frac{6 \cdot \beta}{d} \cdot \left(x^{*} - x \right),$$

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{N_{CM} \cdot M_{OQ} \cdot 6 \cdot \beta \left(x^{*} - x \right)}{d},$$

$$\frac{T}{\tau} = \frac{6 \cdot \beta}{d \cdot M_{CM} \cdot Cp} \cdot \left(x^{*} - x \right) \cdot \left(\Delta H + M_{OQ} \cdot Cp_{OQ} \cdot T_{OQ} \right) - -\alpha \cdot \pi \cdot d^{2} \cdot \left(T - T_{OQ} \right) \cdot \frac{1}{m \cdot Cp} - \frac{T}{m} \cdot \frac{dm}{d\tau},$$

$$\frac{dT_{OQ}}{d\tau} = \frac{1}{m_{OQ}} \cdot N_{CM} \cdot \beta \cdot \frac{6}{d} \cdot \left(x^{*} - x \right) \cdot M_{OQ} \cdot \left(T_{OQ}^{BX} - T_{OQ} \right) + + \frac{1}{m_{OQ} \cdot Cp_{QQ}} \cdot \alpha \cdot \pi \cdot d^{2} \cdot \left(T - T_{OQ} \right).$$

dΤ

 $d\tau$

Приняты следующие обозначения: т – время полета, с; m – масса капли, кг; X,Y – гори-

зонтальная и вертикальная координата, м; V_x, V_y проекции скорости капли на координатные оси, м/с; F_{CX}, F_{CY} – проекции силы сопротивления на координатные оси, Н; х - концентрация поглощаемого компонента в капле, кмоль/кмоль смеси; x^{*} – равновесная концентрация поглощаемого компонента, кмоль/кмоль смеси; β – коэффициент массопередачи, м/с; а - коэффициент теплопередачи, кДж/(м²·с·К); Ср_{оэ} – удельная теплоемкость газовой фазы, кДж/(кг·К); С_р – удельная теплоемкость жидкой фазы, кДж/(кг·К); d – диаметр капли, м; Т – температура капли, К; Тоэ – температура газовой фазы, К; g – ускорение свободного падения, м/c²; ΔH – тепловой эффект растворения, кДж/моль; N_{CM} – количество вещества в капле, кмоль; тор – масса газового облака, приходящаяся на единичную каплю жидкости, кг; Моэ – молекулярная масса газовой фазы, кг/моль; М_{СМ} – молекулярная масса смеси, кг/моль; Т₀₃^{вх} – температура свежей газовой фазы, К.

Сила сопротивления [14] и коэффициент аэродинамического сопротивления среды [15] определяются следующим образом:

$$F_{\rm C} = \frac{1}{8} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \rho_{\rm O3} \cdot {\rm C} \cdot \left| \vec{\rm V}_{\rm OTH} \right| \cdot \vec{\rm V}_{\rm OTH},$$
$$C = 0.28 + 6 \cdot {\rm Re}^{-0.5} + 21 \cdot {\rm Re}^{-1}$$

где C – коэффициент аэродинамического сопротивления среды; $\overline{V}_{\text{отн}}$ – вектор относительной скорости капли, м/с; ρ_{O3} – плотность поглощаемого компонента, кг/м³; Re – критерий Рейнольдса.

Начальные условия для решения системы уравнений (1) запишем в виде:

$$\begin{split} V_{\rm X}(\tau=0) &= V^0 \cdot \cos(\eta), \ V_{\rm Y}(\tau=0) = -V^0 \cdot \sin(\eta), \\ {\rm X}(\tau=0) &= {\rm X}^0, \ {\rm Y}(\tau=0) = {\rm Y}^0, \ {\rm x}(\tau=0) = {\rm x}^0, \\ {\rm m}(\tau=0) &= {\rm m}^0, \ {\rm T}(\tau=0) = {\rm T}^0, \ {\rm T}_{\rm O\ominus}(\tau=0) = {\rm T}^0_{\rm O\ominus}, \end{split}$$

где η – угол между вектором начальной скорости капли и горизонтальной осью; V^0 – начальная скорость капли, м/с.

Проведены исследования влияния диаметра капли, корневого угла распыла, температуры жидкой фазы на входе в абсорбер на концентрацию поглощаемого компонента в капле в конце полета и ее температуру, траекторию полета капли, которые определяют геометрические размеры аппарата.

При записи уравнения теплового баланса для газовой фазы считаем, что теплообмен жидкой капли осуществляется с объемом газа, приходящимся на одну каплю. Уравнение теплового баланса для газовой фазы учитывает приход тепла со свежим газообразным оксидом этилена, переход тепла из газовой фазы в жидкую с поглощенным оксидом этилена и конвективный теплообмен газа с жидкой каплей.

Учитывая низкую теплоемкость газа по сравнению с жидкостью, малую величину поверхности теплообмена капли с газовой фазой и достаточно малую величину объемной концентрации дисперсной фазы, были проведены расчеты процесса насыщения единичной капли жидкости оксидом этилена с учетом уравнения теплового баланса для газовой фазы (последнее уравнение в системе (1)) и без этого уравнения при постоянной температуре газа, равной температуре исходного оксида этилена. Результаты расчетов для соответствующих исходных данных представлены в табл. 1 и табл. 2.

Таблица 1 Результаты расчетов без учета теплового баланса по газовой фазе

Table 1. Calculation results without using the gas-phase heat balance

Исходные данные						Резул	іьтать	л рас	счетов		
d, мм	γ	T _o , °C,	T⁰, ℃	Р, атм	G _ж , кг∕ч	V ⁰ , м/с	Н, м	T, °C	D, м	τ, c	х ^{зад} , кмоль/кмоль смеси
0.437	80	20	20	1	3154	28.88	1.531	36.218	1.955	0.41	0.183

Результаты расчетов с учетом теплового баланса по газовой фазе *Table 2.* Calculation results using gas-phase heat balance

Исходные данные						P	езульта	аты ра	счет	ОВ		
d, мм	γ	°C, ^{₿X} ,	T⁰, ℃	Р, атм	G _ж , кг∕ч	V ⁰ , м/с	Н, м	T, ℃	Т _{оэ} , °С	D, м	τ, c	х ^{зад} , кмоль/кмоль смеси
0.437	80	20	20	1	3154	28.88	1.531	36.282	20.408	1.955	0.41	0.183

В табл. 1 и табл. 2 обозначено: γ – корневой угол распыла форсунки; G_ж – расход жидкой фазы на входе в абсорбер; Р – давление газовой

фазы; Н – высота аппарата; D – диаметр аппарата; x^{зад} – заданная степень насыщения капли погло-щаемым компонентом.

Анализ результатов показывает, что температура газа за время контакта с жидкой каплей практически не изменяется, капля нагревается до одной и той же температуры и, как следствие, габариты аппарата для обоих вариантов модели совпадают. Нагрев капли осуществляется за счет теплового эффекта растворения в ней оксида этилена и малого значения коэффициента теплоотдачи. Таким образом, дальнейшие расчеты возможно проводить без уравнения теплового баланса для газовой фазы.

> На следующем этапе исследовалось влияние диаметра капли на траекторию и время полета, температуру капли, концентрацию поглощаемого компонента в капле в конце полета, и, следовательно, на высоту и диаметр аппарата, обеспечивающих заданное значение степени насыщения оксидом этилена. Расчеты проводились при одинаковых значениях начальной скорости вылета капель, корневого угла распы-

Таблица 2 вой фазе се ла, давления и температуры газовой фазы, температуры жидкости и нагрузки на абсорбер по жидкой фазе.

> Выяснено, что чем меньше начальный диаметр капли, тем выше температура капли, но меньше концентрация поглощаемого компонента в этой капле в конце полета (рис. 1). С уменьшением диаметра капли

жидкости время пребывания ее в аппарате увеличивается для достижения заданного насыщения поглощаемым компонентом.



Рис. 1. Профиль изменения параметров капли по высоте аппарата при корневом угле распыла 80°: а - концентрация поглощаемого компонента в капле; б - температура капли. Сплошная линия – d=0.2 мм; точечнвя линия – d=0.4 мм; пунктирная линия d=0.6 мм

Fig. 1. Profiles of drop parameters changes on apparatus height at spray angle of 80° : a - concentration of the absorbed component in drop; δ - drop temperature. Solid line-d=0.2 mm; point line-d=0.4 mm; dotted line- d=0.6 mm

Значение корневого угла распыла γ =80° взято максимальным для выбранного типа форсунки, чтобы определить диаметр аппарата, при котором жидкая капля не попадает на стенки абсорбера. Зависимость высоты и диаметра аппарата от диаметра капли приведена на рис. 2. Минимальное значение высоты аппарата наблюдается при диаметре капель в диапазоне 0.35÷0.45 мм.



Рис. 2. Зависимость габаритов аппарата от диаметра капель жидкости: *I* – высота абсорбера; *2* – диаметр абсорбера
Fig. 2. Dependence of apparatus dimensions on the liquid drops diameter: *I* – height of absorber; *2* – diameter of absorber

Выбор исследуемого диапазона изменения диаметра капли 0.1÷0.9 мм определяется умеренными затратами на обеспечение необходимого при этом перепада давления на распыливающем устройстве.

Из рис. 2 видно, что на начальном участке с увеличением диаметра капли уменьшается ее температура, как следствие увеличивается движущая сила, поэтому необходимая высота аппарата для насыщения до заданной концентрации поглощаемого компонента в жидкости снижается. При дальнейшем увеличении диаметра капли более сильное влияние оказывает уменьшение времени пребывания капель, чем температура, что приводит к увеличению требуемой высоты аппарата. Согласно полученным результатам, можно ориентировочно определить габариты аппарата.



Рис. 3. Габариты абсорбера в зависимости от температуры жидкости на входе в аппарат. *1*– высота абсорбера; 2– диаметр абсорбера
Fig. 3. Absorber dimensions as a fuction of liquid temperature at the entry in apparatus. *1*– height of absorber; 2– diameter of absorber

Затем были проведены исследования влияния температуры жидкой фазы, подаваемой на вход абсорбера, на его габариты. Моделирование проводилось при одинаковых значениях начальной скорости вылета капель, корневого угла распыла, давления и температуры газовой фазы, нагрузки на абсорбер по жидкой фазе и фиксированном размере распыливаемых форсункой капель.

Снижение температуры подаваемой жидкой фазы (рис. 3) приводит к существенному уменьшению габаритов аппарата, но одновременно увеличиваются энергозатраты на охлаждение жидкости, поступающей в абсорбер после стадии разделения. Поэтому выбрано рациональное значение температуры жидкой фазы – 20°С.

С учетом равномерного распределения капель в факеле распыла по углу вылета для выбранного типа форсунки исследовано влияние корневого угла вылета капли на габариты ПРА. Результаты моделирования представлены на рис. 4. Установлено, что с увеличением корневого угла увеличивается диаметр требуемого аппарата и уменьшается требуемая высота аппарата для обеспечения одной и той же степени насыщения жидкости поглощаемым компонентом.



Рис. 4. Габариты абсорбера в зависимости от корневого угла распыла: *1* – высота абсорбера; *2* – диаметр абсорбера
Fig. 4. Dimensions of absorber as a fuction of spray angle: *I* – height of absorber; *2* – diameter of absorber

Приведенные выше результаты моделирования процессов тепломассобмена жидкой капли с газом показали, что при определении габаритов необходимо учитывать распределение капель по размерам (полидисперсность) от d_{min} до d_{max} и распределение потока капель по углу вылета из форсунки от 0° до γ_{max} =80°.

Для учета полидисперсности состава капель в факеле распыла предложен следующий алгоритм. Для выбранного типа форсунки при заданных значениях расхода и перепада давления уточняются параметры функции плотности распределения частиц по размерам. Весь диапазон изменения диаметра капель от d_{min} до d_{max} разбивается на 15÷20 фракций. Задавшись модальным диаметром капель d_m , определяют величину σ^2 [13]. Затем проводится расчет процесса тепломассообмена при среднем диаметре капель для каждой фракции. По результатам расчета определяются усредненные значения параметров жидкой фазы (температура, концентрация поглощаемого компонента в капле и др.) на выходе абсорбера по соотношениям (2), (3).

Усредненная концентрация \overline{x} поглощаемого компонента в жидкой фазе при заданной высоте определяется интегральной зависимостью

$$\bar{x} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} x(r) \cdot P(r) dr \quad , \tag{2}$$

где x(r) – зависимость концентрации поглощаемого компонента в капле от ее начального радиуса; P(r) – функция плотности распределения капель в факеле распыла по размерам; r_{min} , r_{max} – радиус частицы минимального и максимального размера. Температура жидкой фазы при заданной высоте находится аналогичным образом.

Распределение капель по размерам на выходе центробежно-струйной форсунки имеет вид [16]:

$$P(r) = \frac{m_i}{m_0} = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2 \cdot \sigma^2} \cdot (r_i - r_m)^2\right], \quad (3)$$

где m_i — масса распыленной жидкости, распавшаяся на капли радиусом r_i ; m_0 — суммарная масса распыленной жидкости; r_m — модальный радиус капель в факеле распыла (половина от среднего диаметра капли в случае полидисперсного потока жидкости); σ — среднеквадратичное отклонение.

При этом численное интегрирование (2) осуществляется методом трапеций. Данная процедура с расчетом аппарата для полидисперсного потока реализуется для всего диапазона изменения корневого угла вылета с заданным шагом. Окончательные результаты определяются усреднением полученных значений высоты и диаметра ПРА.

Пример результатов расчета для моно- и полидисперсного потока распыливаемой жидкости представлен в табл. 3.

	Таблица З
Результаты расчетов	
Table 3 Calculation results	

Исходные данные							Расчет	ные п	арамет	ры
<i>d</i> , мм	$T_{o^{\mathfrak{I}}}^{\mathfrak{ex}},$ °C	<i>Т</i> ⁰ , °С	<i>Р</i> , ат	<i>G_ж,</i> кг/ч	<i>V</i> ⁰ , м/с	<i>Н</i> , м	<i>Т</i> , °С	<i>D</i> , м	τ, c	<i>х^{зад}</i> , кмоль/ кмоль смеси
				Mo	нодис	сперси	ный по	ток		
0.437	20	20	1	3154	28.88	1.75	36.028	2.016	0.407	0.183
Полидисперсный поток										
0.437	20	20	1	3154	28.88	1.785	36.623	2.562	0.4925	0.183

Таким образом, в данной работе предложена методика определения оптимальных габаритов ПРА, обеспечивающих необходимое значение концентрации поглощаемого компонента в жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

- Козловский Р.А., Швец В.Ф., Макаров М.Г. // Теорет. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 3. С. 351-359; Kozlovskiy R.A., Shvetz V.F., Makarov M.G. // Teoret. osnovy khim. tekhnologii. 1997. V. 31. N 3. P. 351-359 (in Russian).
- Дымент О.И., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окиси этилена и пропилена. М.: Химия. 1976. – 310 с.;
 Dyment O.I., Kazanskiy K.S., Miroshnikov A.M. Glycols and other derivatives of ethylene oxide and propylene oxide. M.: Khimiya. 1976. 310 p. (in Russian).
- Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия. 1982. 66 с.; Schoenfeld N. Surface-active substances on the base of ethylene oxide. М.: Khimiya. 1982. 66 р. (in Russian).
- Рускол Н.В., Кернерман В.А., Емельянов В.И. // Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Химреактор-9". Ч.П. Гродно. 1986. С. 20-25.;
 Ruskol N.V., Kernerman V.A., Emelyanov V.I. // Theses of presentations of All-Russia Conference "Khimreactor-9". Grodno. 1986. V. II. P. 20-25 (in Russian).
- Швец В.Ф., Цивинский Д.Н. // Хим. промышленность. 1978. Вып. 5. С. 330-332.;
 Shvetz V.F., Tsivinskiy D.N. // Khim. promyshlennost. 1978. N. 5. P. 330-332 (in Russian).
- Швец В.Ф., Цивинский Д.Н. // Кинетика и катализ. 1981. Т. XII. Вып. 5. С. 1192-1199.; Shvetz V.F., Tsivinskiy D.N. // Kinetika i kataliz. 1981. V. XII. N 5. P. 1192-1199 (in Russian).
- Cheshinskiy A.M., Labutin A.N., Labutina T.V. // Technical transactions. Mechanics. 2012. N 6. Year 109. C. 223-232;
- Чешинский М.А., Лабутин А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 108-113; Cheshinskiy M.A., Labutin A.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 11. P. 108-113 (in Russian).
- Лабутин А.Н., Хализов Р.Л., Гриневич П.В., Сучков М.Е., Грошев Г.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 3. С. 141-144; Labutin A.N., Khalizov R.L., Grinevich P.V., Suchkov M.E., Groshev G.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N. 3. P. 141-144 (in Russian).
- Чешинский М.А., Лабутин А.Н., Невиницын В.Ю., Ерофеева Е.В. // Сб. научн. тр. вузов России "Проблемы экономики, финансов и управления производством". Иваново: ИГХТУ. 2009. Вып. 27. С. 271-276; Cheshinskiy M.A. Labutin A.N., Nevinitsin V.Yu., Erofeeva E.V. // Collection of Scientific works of Russian Universities "Problems of economics and production control". Ivanovo: ISUCT. 2009. V. 27. P. 271-276 (in Russian).
- Лабутин А.Н., Куликов П.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 10. С. 132-137; Labutin A.N., Kulikov P.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 10. P. 132-137 (in Russian).
- 12. Зимаков П.В. Окись этилена. М.: Химия. 1967. 320 с.; Zimakov P.V. Ethylene oxide. М.: Khimiya. 1967. 320 р. (in Russian).

- Чохонелидзе А.Н., Галустов В.С., Холпанов Л.П., Приходько В.П. Справочник по распыливающим оросительным и каплеулавливающим устройствам. М.: Энергоатомиздат. 2002. 608 с.; Chokhonelidze A.N., Galustov V.S., Kholpanov L.P., Prikhod'ko V.P. Reference-book on sprayer and drop catcher devices. M.: Energoatomizdat. 2002. 608 p (in Russian).
- Броунштейн Б.И., Щеголев В.В. Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах. Л.: Химия. 1988. 335 с.;

Brounshtein B.I., Shchegolev V.V. Hydrodynamics, mass and heat transfer in the columns. L. Khimiya. 1988. 355 p. (in Russian).

 Броунштейн Б.И., Фишбейн Г.А. Гидродинамика массо- и теплообмен в дисперсных системах. Л.: Химия. 1977. 279 с.;
 Влочерскых р. Б. Біськой С.А. Цидродировного тесс on d

Brounshtein B.I., Fishbein G.A. Hydrodynamics, mass and heat transfer in the disperse systems. L. Khimiya. 1977. 279 p. (in Russian).

Блох А.Г., Базаров С.М., Нахман Ю.В. // Теплоэнергетика. 1967. Вып 7. С. 34-38.;
 Blokh A.G., Bazarov S.M., Nakhman Yu.V. // Teploenergetika. 1967. N 7. P. 34-38 (in Russian).

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технической кибернетики и автоматики

T 57 (1)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

УДК 543.4

С.Н. Гридчин

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИН-N,N,N',N'-ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ ЦИНКА, КАДМИЯ, КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II)

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

Методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости комплексов гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты с ионами Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺ при 298.15 К и ионной силе 0.1 (KNO₃). Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными по родственным соединениям.

Ключевые слова: комплексоны, хелаты, константы устойчивости, алкилендиаминтетрауксусные кислоты

Ранее [1,2] в нашей лаборатории были исследованы процессы кислотно-основного взаимодействия в растворах гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты (ГМДТА, H₄L). Целью настоящей работы является исследование координационных равновесий этого соединения с ионами цинка, кадмия, кобальта(II) и никеля(II).

Константы устойчивости комплексов ГМДТА с ионами Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Ni²⁺ были определены методом потенциометрического титрования при 298.15К и ионной силе 0.1 (KNO₃). Начальная концентрация ионов металла варьировалась от $3 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а начальная концен-

трация комплексона – от 4·10⁻³ до 7·10⁻³ моль/л. Методика выполнения потенциометрических измерений и обработки экспериментальных данных полностью идентична методике, подробно описанной в работах [3,4]. Найденные значения lgK моноядерных гексаметилендиаминтетраацетатов приведены в таблице вместе с соответствующими данными для триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксус-ной (ТМДТА), 2-гидроксипропилен-1,3диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной (ОПДТА) и этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной (ЭДТА) кислот [3-9].

Таблица

Логарифмы констант устойчивости моноядерных комплексонатов цинка, кадмия, кобальта(II) и никеля(II) при 298.15К и I=0.1 (KNO₃)

Table. Logarithms of stability constants for mononuclea	r complexonates of zinc, cadmium, cobalt(II) and nickel(II)
at 298 15K a	nd I–0.1 (KNO ₂)

Реакция:	ГМДТА	ОПДТА	ТМДТА	ЭДТА						
$Zn^{2+} + L^{4-} = ZnL^{2-}$	12.51±0.07	13.94±0.05 [3]	15.14±0.04 [4]	$16.35 \pm 0.06^{*}$						
$Zn^{2+} + HL^{3-} = ZnHL^{-}$	8.09±0.09	8.05±0.09 [3]	7.45±0.06 [4]	$9.15{\pm}0.08^{*}$						
$ZnL^{2-} + H^+ = ZnHL^-$	6.32±0.04	3.75±0.06 [3]	2.56±0.04 [4]	$3.01 \pm 0.04^{*}$						
$Cd^{2+} + L^{4-} = CdL^{2-}$	11.73±0.04	12.25±0.05 [3]	13.34±0.04 [4]	16.39±0.08 [*]						
$Cd^{2+} + HL^{3-} = CdHL^{-}$	6.92±0.07	7.06±0.08 [3]	6.68±0.06 [4]	$9.06 \pm 0.11^{*}$						
$CdL^{2-} + H^+ = CdHL^-$	5.93±0.04	4.45±0.05 [3]	3.59±0.04 [4]	$2.88{\pm}0.06^{*}$						
$Co^{2+} + L^{4-} = CoL^{2-}$	12.90±0.05	14.48±0.07 [5]	15.49±0.04 [6]	16.27±0.05 [7]						
Co^{2+} + HL^{3-} = CoHL^{-}	7.78 ± 0.08	7.87±0.11 [5]	7.57±0.06 [6]	9.10±0.07 [7]						
$\operatorname{CoL}^{2-} + \operatorname{H}^{+} = \operatorname{CoHL}^{-}$	5.62 ± 0.04	3.03±0.04 [5]	2.33±0.03 [6]	3.04±0.04 [7]						
$Ni^{2+} + L^{4-} = NiL^{2-}$	13.68±0.04	16.45±0.07 [8]	18.15** [9]	18.62** [9]						
Ni^{2+} + HL^{3-} = $NiHL^{-}$	9.21±0.08	9.68±0.10 [8]	9.90 ^{**} [9]	11.56** [9]						
$NiL^{2-} + H^+ = NiHL^-$	6.27±0.06	2.87±0.06 [8]	2.20** [9]	3.20** [9]						

Примечание: * величины lgK комплексов ЭДТА с ионами Zn²⁺ и Cd²⁺ были найдены paнee (неопубликованные данные); ** величины lgK при 293.15K

Note: * lgK values of EDTA complexes with Zn^{2+} and Cd^{2+} ions were determined before and they did not published; ** lgK values at 293.15 K

Константы устойчивости биядерных гексаметилендиаминтетраацетатов: $lgK(Zn_2L) = 3.61 \pm 0.08$, $lgK(Cd_2L) = 2.05 \pm 0.12$, $lgK(Co_2L) = 2.76 \pm 0.09$, $lgK(Ni_2L) = 4.44 \pm 0.08$ (соответствующие биядерные комплексы ОПДТА, ТМДТА и ЭДТА при аналогичных экспериментальных условиях не образуются).

Сравнение констант устойчивости этих комплексонатов показывает, что комплексы ГМДТА, ТМДТА и ОПДТА менее устойчивы по сравнению с комплексом ЭДТА. Это может быть объяснено ослаблением связи M-N в результате увеличения размера хелатного цикла, образуемого алкилендиаминовым фрагментом комплексона. Кроме того, уменьшению устойчивости комплексов ОПДТА способствует дополнительное понижение основности атомов азота, вызванное индуктивным эффектом гидроксильной группы. При этом ОН-группа комплексона, по-видимому, не участвует в образовании дополнительного хелатного цикла (подтверждением этого предположения может служить значительное уменьшение устойчивости комплексоната ML2- при переходе от ТМДТА к ОПДТА).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гридчин С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 12. С. 51;

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра аналитической химии

Gridchin S.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 12. P. 51 (in Russian).

2. Гридчин С.Н., Пырэу Д.Ф. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 4. С. 788;

Gridchin S.N., Pyreu D.F. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. N 4. P. 706.

3. Васильев В.П., Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Искандарова Е.В. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 1. С. 54; Vasil'ev V.P., Gridchin S.N., Kochergina L.A., Iskanda-

rova E.V. // J. Anal. Chem. 2003. V. 58. N I. P. 47.

- 4. Гридчин С.Н. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 6. С. 583;
- Gridchin S.N. // J. Anal. Chem. 2007. V. 62. N 6. P. 522.
 5. Гридчин С.Н., Кочергина Л.А. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 2. С. 124;
 Gridchin S.N., Kochergina L.A. // Russ. J. Coord. Chem.
- 2002. V. 28. N 2. Р. 117. **Гридчин С.Н., Пырэу Д.Ф.** // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 10. С. 796; **Gridchin S.N., Pyreu D.F.** // Russ. J. Coord. Chem. 2006.
- V. 32. N 10. P. 765.
 7. Гридчин С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 12. С. 39;
- Gridchin S.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 12. P. 39 (in Russian).
- Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Коновалов П.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 1. С. 14; Gridchin S.N., Kochergina L.A., Konovalov P.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 1. P. 14 (in Russian).
- 9. Anderegg G. // Helv. Chim. Acta. 1964. Bd. 47. N 7. S. 1801.

УДК 661.847:546.05

С. В. Добрыднев, Ю. А. Соломатина, М. Ю. Молодцова

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ АММИАКА И ГИДРОКАРБОНАТА АММОНИЯ НА СИНТЕЗ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА ЦИНКА

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева e-mail: SDobrydnev@nirhtu.ru

Синтезированы основные карбонаты цинка в аммиачно-карбонатных растворах в гетерогенных условиях при различном соотношении аммиака и гидрокарбоната аммония. Показано, что при отношении $NH_3 \cdot H_2O$: $NH_4HCO_3 = 3:1$ в основных карбонатах цинка образуются ультрадисперсная и рентгеноаморфная фазы, в результате термолиза которых получены порошки оксида цинка с размерами частиц 10 – 20 нм.

Ключевые слова: аммиачно-карбонатные растворы, оксид цинка, основные карбонаты цинка, рентгенофазовый анализ, термолиз

При получении ультрадисперсных частиц оксида цинка наиболее целесообразно с экономической и экологической точек зрения в качестве прекурсоров использовать основные карбонаты цинка (ОКЦ) [1]. В литературе [2] приводятся сведения о различных стехиометрических формах ОКЦ, термолиз которых позволяет получать ультрадисперсные частицы оксида цинка. Гидротермальный синтез ОКЦ в аммиачно-карбонатных средах на практике можно реализовать как в гомогенных [3], так и в гетерогенных условиях. Проведение синтеза ОКЦ в гетерогенных условиях можно осуществить в реакторах непрерывного действия, что увеличивает производительность процесса за счет постоянного отделения образовавшегося осадка и возвращения жидкой фазы обратно на вход реактора с добавлением недостающих количеств оксида цинка и аммиачнокарбонатного раствора.

Цель настоящей работы – получение основных карбонатов цинка в гетерогенных условиях при различном соотношении аммиака и гидрокарбоната аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В гетерогенных условиях основные карбонаты цинка получали по следующей методике. В стеклянную плоскодонную колбу объемом 300 мл вносили навеску оксида цинка массой 12 грамм, добавляли 100 мл дистиллированной воды и перемешивали на магнитной мешалке в режиме, предотвращающем их оседание. Затем к суспензии приливали 170 мл 1,5 М раствора гидрокарбоната аммония, время синтеза составляло 1 час для всех опытов. Общий объем жидкой фазы составлял 270 мл. Количественное отношение водного раствора аммиака к гидрокарбонату аммония рассчитывали, согласно стехиометрическому уравнению (1), предполагая, что продуктом реакции является гексагидроксодикарбонат пентацинка:

 $5ZnO(TB) + 2NH_4HCO_3(p-p) + 3H_2O(m) =$

 $= Zn_5(CO_3)_2(OH)_6(TB) + 2NH_3 \cdot H_2O(p-p)$ (1)

По окончанию опыта осадки фильтровали и высушивали 24 часа при комнатной температуре в эксикаторе в присутствии концентрированной серной кислоты, а затем в сушильном шкафу при температуре 130°С в течение 1 ч. Основные карбонаты цинка, во избежание процесса карбонизации, для проведения дальнейших исследований хранились в эксикаторе с натронной известью. Термическое разложение ОКЦ проводилось на газоволюмометрической установке до температуры 600°С согласно методике, представленной в работе [4].

Идентификацию синтезированных осадков ОКЦ и порошков оксида цинка проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемка образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН–2 (СиК_а – излучение, λ =1,54 Å, графитовый монохроматор на отраженном луче) со скоростью сканирования 2 град/мин. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Селякова-Шеррера [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [6], что увеличение водородного показателя реакционной среды приводит к возрастанию содержания аморфной фазы в полученных осадках неорганических соединений, что, в свою очередь, в процессе перехода геля в ксерогель связано с уменьшением размера частиц твердой фазы. Поэтому представляет интерес исследовать влияние добавления водного раствора аммиака к раствору гидрокарбоната аммония на фазовый состав полученных ОКЦ. В таблице представлено влияние отношения NH₃·H₂O : NH₄HCO₃ на качественный состав продуктов термолиза ОКЦ.

Увеличение доли содержания аммиака в реакционной смеси приводит к уменьшению размера частиц ОКЦ и переходу осадков от микрогетерогенных к ультрагетерогенным размерам частиц, а также появлению рентгеноаморфной фазы. Это объясняется адсорбцией на поверхности оксида цинка и зародышей ОКЦ гидроксид-ионов, что предотвращает дальнейший рост размера частиц за счет формирования двойного электрического слоя (ДЭС). В суспензии при взаимном сближении частиц возникают силы отталкивания между диффузными частями ДЭС, что создает, с одной стороны, энергетический барьер, а с другой – адсорбированные гидроксид-ионы участвуют в образовании водородных связей, что приводит к уменьшению поверхностного натяжения [6-7]. Дальнейшее увеличение соотношения водного раствора аммиака к гидрокарбонату аммония (больше чем 3:1) замедляет скорость гетерогенного процесса синтеза ОКЦ и это, с практической точки зрения, представляется нецелесообразным.

Таблица

Влияние отношения NH₃·H₂O:NH₄HCO₃ на качественный состав продуктов термолиза ОКЦ *Table*. Influence of the ratio of NH₃·H₂O:NH₄HCO₃ on the qualitative composition of products of basic zinc carbonates thermolysis

	cal bonates thei morysis								
Соотношение	Значение водород-	Качественный со-							
NH ₃ ·H ₂ O:	ного показателя ре-	став продуктов							
NH ₄ HCO ₃	акционной среды в	термолиза ОКЦ по							
	конце опыта (рН)	данным РФА [6]							
3:1	9,81	ZnO 10 – 18 нм							
2:1	9,56	ZnO 20 – 25 нм							
1:1	9,31	ZnO 28 – 36 нм							
0:1	9,01	ZnO 40 – 55 нм							

Таким образом, при отношении водного раствора аммиака и гидрокарбоната аммония 3:1 в процессе синтеза ОКЦ и его последующего термолиза были получены порошки оксида цинка с контролируемыми размерами частиц 10 – 20 нм.

Авторы приносят благодарность заведующему кафедрой «Физическая и коллоидная химия», доктору химических наук, профессору Н. Ф. Кизиму за просмотр материалов рукописи и ряд ценных указаний.

ЛИТЕРАТУРА

- Соломатина Ю.А., Молодцова М.Ю., Попов С.А., Добрыднев С.В. // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 2. С. 6 – 9;
 Solomatina Yu.A., Molodtsova M.Yu., Popov S.A., Dobrydnev S.C. // Khimich. Promyshlennost segodnya. 2013. N 2. P. 6-9 (in Russian).
- Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А. // Журнал Сибирского Федерального ун-та. 2010. № 2. С. 153-173. Nikolaeva N.S., Ivanov V.V., Shubin А.А. // Zhurn. Sibirskogo Feder. Un-ta. 2010. N 2. P. 153-173 (in Russian).
- 3. Аксенов Н.Н.; Шаркина В.И.; Соболевский В.С.; Травин Л.В. Патент 2043301 РФ.;

Кафедра физической и коллоидной химии

Aksyonov N.N., Sharkina V.I., Sobolevskiy V.S., Travin L.V. RF Patent 2043301 (in Russian).

- 4. Добрыднев С.В., Капаев Г.И., Замуруев О.В., Бесков В.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 25 28;
 Dobrydnev S.V., Kapaev G.I., Zamuruev O.V., Beskov V.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2009. V. 52. N 6. P. 25-28 (in Russian).
- 5. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: Академкнига. 2004. 208 с.;

Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Fundamentals of zol-gel technology of nano-dispersion silica. M.: Akademkhiga. 2004. 208 p. (in Russian).

- Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ. 2003. 288 с.; Sergeev G.B. Nano chemistry. М.: MSU. 2003. 288 p. (in Russian).
- Гусев А.И., Рампель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит. 2001. 548 с.; Gusev A.I., Rampel' А.А. Nano crystal materials. М.: Fizmatlit. 2001. 548 p. (in Russian).

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 57 (1)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Меркин А.А., Комаров А.А., Лефедова О.В.

Особенности кинетики гидрогенизации нитро- и нитрозогрупп замещенных бензолов на скелет-	
ном никеле в водных и водно-спиртовых средах	3

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Мацевич О.В., Самигуллина З.С., Янборисов В.М.	
Влияние растворителя на образование активного центра поликонденсации псевдохлорангидридов	
ароматических о-кетокарбоновых кислот на примере 3-хлор-3-фенилфталилидена в среде нитро-	
бензола	20
Ким Д.Г., Бердникова Е.В.	
Галогенирование 2-аллил-6-фенил-3(2 <i>H</i>)-пиридазинона	24
Просочкина Т.Р., Шестакова Р.Г., Кичатов К.Г., Кантор Е.А.	
Компьютерный анализ структурирования 3.6-бис(4-бутилфенил)пиридазина	27
Гасанов В.С., Махмулова А.А., Бабаева Г.В., Искенлерова К.О., Кахраманова С.Н.	
Синтез и исследование 1-этилтиометил-2-арилоксиэтил-N-арилкарбаматов и тиокарбаматов	32
Раскильлина Г.З., Коржова Л. Ф., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., Казакова А.Н., Злотский С.С.	
Гетерогенно-каталитическое присоелинение моно- и ликарбоновых кислот к олефинам	36
Комина Э.М., Малкова О.В., Анлрианов В.Г., Семейкин А.С.	
Кинетика комплексообразования пирилиппроизволных порфиринов с ацетатом цинка в ацето-	
нитриле	40
Корчуганова М.Р., Есина З.Н., Мурашкин В.В.	
Возможности молели РСЕАS для расчета фазовых равновесий жилкость-твердое и жилкость-пар	
при постоянном лавлении	43
Пипзоев Р.С. Эльмесова Р.М. Каров А.А. Шетов Р.А. Машуков Н.И. Лигилов М.Х.	15
Количественное построение лизграммы растворимости системы $Na^+ \ C\ ^2 C \Omega_2^{2-} H_2 \Omega$ при	
$25 ^{\circ}\text{C}$ a providence we produce with $1120 ^{\circ}\text{mm}$ matrix $1120 ^{\circ}\text{mm}$	17
25°С с применением уравнении питцера	4/
Кириллов Б.Б., Костюков А.Ю. Данализа выявательны на такжаратири сомородныя розници ростровор, упоридор матрия и количия	51
Блияние гидрагации на температуру замерзания водных растворов хлоридов натрия и кальция Почемер А.Ц. Фончика F. A. Причикарский И.Р.	
лопанов А.п., Фанина С.А., прушковский п.в. Алтология пистополі профито в потопологии и систомог на сомово, новбанатов на сомово на систе и и и	
Агрегация дисперсии графита в гетерогенных системах на основе кароонатов щелочноземельных	56
Жук н.а., Рожкина н.в.	(1
ылияние нестехиометрии состава на фазоооразование и электрофизические своиства B1 ₃ NbO ₇	01
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	
(неорганических и органических веществ,	

теоретические основы)

Волокитин О.Г., Верещагин В.И., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Шеховцов В.В.

Получение силикатных расплавов с высоким силикатным модулем из кварц-полевошпат-	
содержащего сырья по плазменной технологии	73
Блайда И.А., Васильева Т.В., Слюсаренко Л.И., Хитрич В.Ф.	
Поведение германия и галлия при переработке золы от сжигания углей химическими и микробио-	
логическими методами	78
Рыщенко И.М., Савенков А.С., Белогур И.С.	
Исследование технологии удобрений на основе фосфат-глауконитового концентрата Украины	83
Татаринцева Е.А., Карпенко А.В., Лемаев В. А., Долбня И.В., Ольшанская Л.Н.	
Модификация термопластов как способ получения сорбционных материалов для очистки	
сточных вод	88
Плотникова М.Д., Шеин А.Б.	
Защита стали от сероводородной коррозии ингибиторами «ФЛЭК» при повышенных температурах	91
Филатова Е.Г., Дударева Г.Н., Соболева А.А., Анциферов Е.А.	
Технология электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванического производства от ионов	
тяжелых металлов	96
Колесников А.А., Месник М.О.	
Эффективность использования электронного пучка ускорителей электронов для вулканизации	
эластоискож	101
Рудобашта С.П., Зуева Г.А., Дмитриев В.М., Зуев Н.А.	
Массопроводность при сушке коллоидных капиллярно-пористых материалов	103
Войтович Р., Липин А.А.	
Моделирование движения жидкости в аппарате с мешалкой: влияние модели турбулентности	108
Липин А.Г., Бурчу М.П., Липин А.А.	
Кинетика массопереноса при электродиализе растворов органических веществ и электролитов	112
Чешинский М.А., Лабутин А.Н.	
Оптимизация стадии абсорбции газожидкостного сильно экзотермичного процесса оксиэтили-	
рования	116
1	

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гридчин С.Н.

Константы устойчивости комплексов гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	
с ионами цинка, кадмия, кобальта(II) и никеля(II)	122
Добрыднев С. В., Соломатина Ю. А., Молодцова М. Ю.	
Влияние соотношения аммиака и гидрокарбоната аммония на синтез основного карбоната цинка	123

T 57 (1)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

CONTENTS

REVIEWS

Merkin A.A., Komarov A.A., Lefedova O.V. Kinetics features of hydrogenation of nitro- and nitroso substituted benzenes on skeletal nickel in aqueous and aqueous-alcoholic media	3
C H E M I S T R Y (inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds)	
Matsevich O.V., Samigullina Z.S., Yanborisov V.M. Effect of solvent on formation of active site of polycondensation reaction of pseudo chlor anhydrides of aromatic <i>o</i> -ketocarboxylic acids by example of 3-chlorine-3-phenylphtalilidene in environment of nitro-	20
benzene	20
Halogenation of 2-allyl-6-phenyl-3(2H)-pyridazinone	24
Prosochkina T.R., Shestakova R.G., Kichatov K.G., Kantor E.A.	····· <i>2</i> -r
Computational analysis of structuring 3,6-bis(4-bitylphenyl)pyridazine	27
Gasanov V.S., Makhmudova A.A., Babaeva G.V., Iskenderova K.O., Kakhramanova S.N.	
Synthesis and research of 1-ethyltiomhetyl-2-aryloxyethyl-N-arylcarbamates and thiocarbamates	32
Raskil'dina G.Z., Korzhova L.F., Grigor'eva N.G., Kutepov B.I., Kazakova A.N., Zlotsky S.S.	
Heterogeneous catalytic addition of monocarbonic and dicarbonic acids to olefins	36
Komina E.M., Malkova O.V., Andrianov V.G., Semeiykin A.S.	40
Kinetic of complexation of pyridyiderivatieves of porphyrins with zink acetate in acetonitrile	40
Opportunities of prease model for calculation of phase equilibria liquid-solid and liquid-vapor at constant	
pressure	43
Mirzoev R.S., El'mesova R.M., Kyarov A.A., Shetov R.A., Maschukov N.I., Ligidov M.Kh.	
Quantitative building solubility diagram of Na ⁺ Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻ –H ₂ O system at 25 °C applying Pitz-	
er's equation	47
Kirillov V.V., Kostyukov A.Yu.	~ 1
Influence of hydration on freezing temperature of aqueous solutions of sodium and potassium chlorides Lopanov A.N., Fanina E.A., Prushkovskiv I.V.	51
Aggregation of graphite dispersions in heterogeneous systems based on carbonates of alkali earth metal Zhuk N.A., Rozhkina N.V.	56
Effect of composition nonstoichiometry on formation and electrical properties of Bi ₃ NbO ₇	61
CHEMICAL TECHNOLOGY	
(inorganic and organic substances.	
Theoretical fundamentals)	
Butuzov S.E., Vorobyov A.S., Kosmatenko A.E., Sokolkin Yu.V.	
Boron nitride using as separator in siliconizing graphites and carbon composite materials	65
Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A., Agafonov A.V.	
Properties of composites based on hydroxyethylcellulose and aluminosilicates	68
Volokitin O.G., Vereshchagin V.I., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Shekhovtsov V.V.	

Gridchin S.N.

Stability constants of zinc, cadmium, cobalt(II), and nickel(II) complexes of hexamethylenediamine-	
N.N.N'.N'-tetraacetic acid	.122
Dobrydnev S.V., Solomatina Yu.A., Molodtsova M.Yu.	
Influence of ratio of ammonia and ammonium hydrogen carbonate on synthesis of basic zinc carbonate	.123

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 57 (1)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

A B S T R A C T S

A.A. MERKIN, A.A. KOMAROV, O.V. LEFEDOVA KINETICS FEATURES OF HYDROGENATION OF NITRO- AND NITROSO SUBSTITUTED BENZENES ON SKELETAL NICKEL IN AQUEOUS AND AQUEOUS-ALCOHOLIC MEDIA

In given article reaction kinetics and step order of transformation of some substituted nitro-and nitrosobenzene in aqueous-organic media on nickel skeletal catalyst was considered. Differences and similarities in behavior and step order of transformations of nitro- and nitroso- groups were discussed, as well as the reasons of possible side reactions accompaning the hydrogenation reactions under study.

Key words: liquid-phase hydrogenation, aliphatic alcohols, skeletal nickel, dehydrogenation, oxidation, substituted nitro- and nitrosobenzenes, adsorption, rate, rate constant, macrokinetic area, diffusion inhibition

O.V. MATSEVICH, Z.S. SAMIGULLINA, V.M. YANBORISOV

EFFECT OF SOLVENT ON FORMATION OF ACTIVE SITE OF POLYCONDENSATION REAC-TION OF PSEUDO CHLOR ANHYDRIDES OF AROMATIC *O*-KETOCARBOXYLIC ACIDS BY EX-AMPLE OF 3-CHLORINE-3-PHENYLPHTALILIDENE IN ENVIRONMENT OF NITROBENZENE

In the frame of supermolecule theory the theoretical study of solvation of the active site of polycondensation of 3-chlorine-3-phenylphtalilidene with solvent, nitrobenzene, was carried out. The first solvation shell was establissed to content three solvent molecules. The formation of complexes with the solvent does not change in an electron density on the functional carbon atom of 3-chlorine-3-phenylphtalilidene. The solvent does not complicate the coordination of the active site by next monomer molecule.

Key words: polyarylenephtalides, polycondensation, nitrobenzene, quantum-chemical calculation, heat effect, complexation, solvate shell, supermolecule theory

D.G. KIM, E.V. BERDNIKOVA

HALOGENATION OF 2-ALLYL-6-PHENYL-3(2H)-PYRIDAZINONE

It was shown that 2-allyl-6-phenyl-3(2H)-pyridazinone reacts with iodine to form 2-(iodomethyl)-6-phenyl-2,3-dihydrooxazolo[3,2-b]pyridazinium polyiodide, and with bromine - to form 2-(2,3-dibromopropyl)-6-phenyl-3(2H)-pyridazinone.

Key words: 2-allyl-6-phenyl-3(2*H*)-pyridazinone, 2-(2,3-dibromopropyl)-6-phenyl-3(2*H*)-pyridazinone, 2-(iodomethyl)-6-phenyl-2,3-dihydrooxazolo[3,2-*b*] pyridazinium polyiodide, mass spectrum, halogenation

T.R. PROSOCHKINA, R.G. SHESTAKOVA, K.G. KICHATOV, E.A. KANTOR COMPUTATIONAL ANALYSIS OF STRUCTURING 3,6-BIS(4-BUTYLPHENYL)PYRIDAZINE

The computer simulation of 3,6-Bis(4-butylphenyl)pyridazine structure was carried out. The probability of each configuration of dimers (stacking, in-plane and terminal) was revealed. The estimation of relative probability of various configurations of investigated dimers was carried out and the value of the translation rigidity of molecules in dimers was calculated. This parameter is compared with the liquid crystal properties.

Key words: mesophase, structuring, computer simulation, intermolecular interactions, dimers, quantum chemistry, translation rigidity

V.S. GASANOV, A.A. MAKHMUDOVA, G.V. BABAEVA, K.O. ISKENDEROVA, S.N. KAKHRAMANOVA SYNTHESIS AND RESEARCH OF L-ETHYLTIOMHETYL-2-ARYLOXYETHYL-N-ARYL-CARBAMATES AND THIOCARBAMATES

l-Ethylthio-3-aryloxypropane-2-oles were synthesized under the action of 3- chlorine-l-ethylthiopropane-2-ol on substituted phenols as well as by action of 1-chlorine-3-aryloxypropane-2-ol on ethane-1-tiol in alkaline medium. The last are formed 1-(ethylthiomethyl)-2- (aryloxy)-ethyl-N-arylcarbamates and thiocarbamates under condensation with aromatic isocyanates and isothiocyanates which were tested as additive to the lubricating oils.

Key words: 3-chloro-1-ethylthioiropane-2-ol of carbamic and thiocarbamic acid, sulfur- and nitrogencontaining organic compounds

G.Z. RASKIL'DINA, L.F. KORZHOVA, N.G. GRIGOR'EVA, B.I. KUTEPOV, A.N. KAZAKOVA. S.S. ZLOTSKY HETEROGENEOUS CATALYTIC ADDITION OF MONOCARBONIC AND DICARBONIC ACIDS TO OLEFINS

The interaction of olefins with monocarbonic and dicarbonic malonic acid was studied in the presence of the H-Beta zeolite catalyst proceeding with the formation of the corresponding ethers and esters. Key words: olefins, zeolite, ethers and esters

E.M. KOMINA, O.V. MALKOVA, V.G. ANDRIANOV, A.S. SEMEIYKIN KINETIC OF COMPLEXATION OF PYRIDYLDERIVATIEVES OF PORPHYRINS WITH ZINK ACETATE IN ACETONITRILE

The complexation kinetic of derivatives of porphyrins in acetonitrile - $Zn(Ac)_2$ solutions at 298-318 K were studied. The apparent constants of complexation of these porphyrins were determined. The kinetic parameters of the process $(k_y, E_a, \Delta S)$ for reaction of coordination of porphyrins with $Zn(Ac)_2$ in AN were calculated.

Key words: pyridylporphyrin, complexation, acetonitryle

M.R. KORCHUGANOVA, Z.N. ESINA, V.V. MURASHKIN **OPPORTUNITIES OF PCEAS MODEL FOR CALCULATION OF PHASE EOUILIBRIA** LIQUID-SOLID AND LIQUID-VAPOR AT CONSTANT PRESSURE

A mathematical model of phase equilibrium liquid-solid and liquid-vapor for binary and multicomponent mixtures, obtained by minimizing the excess Gibbs energy on solvation parameter was presented. The universal nature of the model PCEAS (Phase Chart Eutectic and Azeotropic Systems) allows to predict the equilibrium liquid-solid and liquid-vapor at constant pressure.

Key words: equilibrium liquid-solid, liquid-vapor, eutectic, azeotrope, solvation parameter, association parameter, excess Gibbs energy

R.S. MIRZOEV, R.M. EL'MESOVA, A.A. KYAROV, R.A. SHETOV, N.I. MASCHUKOV, M.Kh. LIGIDOV QUANTITATIVE BUILDING SOLUBILITY DIAGRAM OF Na⁺||Cl⁻, CO₃²⁻, MoO₄²⁻-H₂O SYSTEM AT 25 °C APPLYING PITZER'S EQUATION

The prediction of the solubility diagrams for NaCl - Na₂CO₃ - Na₂MoO₄ - H₂O system by Pitzer equations at 25 °C was carried out. The results of calculation of salt solubilities in a system were confirmed by experimental studies of nonvariant and monovariant equilibrium.

Key words: solubility; sodium chloride, sodium carbonate, sodium molybdate, modeling; Pitzer's equation; solubility diagram

V.V. KIRILLOV, A.Yu. KOSTYUKOV

INFLUENCE OF HYDRATION ON FREEZING TEMPERATURE OF AQUEOUS SOLUTIONS **OF SODIUM AND POTASSIUM CHLORIDES**

For the first time, for calculation of freezing point decrease Δt of aqueous sodium and potassium chloride it was proposed to take into account the ion-dipole interaction. For this purpose, the coefficient Ks was introduced to the well-known formula. This coefficient takes into account the hydration of ions in the first coordination sphere. This coefficient depends on the mole fraction of the non-bonded solvent. Calculations by formula $\Delta t = i \cdot K_{kp} \cdot C_m \cdot K_s$ allowed to obtain values of freezing point decrease of solutions (in particular, for solutions of CaCl₂) which are close to experimental ones.

Key words: solutions freezing temperature, electrolyte solutions, hydration, ion-dipole interaction

A.N. LOPANOV, E.A. FANINA, I.V. PRUSHKOVSKIY AGGREGATION OF GRAPHITE DISPERSIONS IN HETEROGENEOUS SYSTEMS BASED **ON CARBONATES OF ALKALI EARTH METAL**

The model of the electrical conductivity of a heterogeneous system based on alkaline earth metals and graphite dispersions was presented. Electrical properties of heterogeneous based graphite dispersions in alkaline earth metal carbonate dependent on several key parameters. The most important of them are the degree of aggregation of conductive particles and the electrical conductivity of a single unit. It was shown that the threshold concentration of electrical conductivity for alkaline earth metal carbonate, equal to 0.05, is essentially below of the threshold concentration of the electrical conductivity of the fluid systems dispersions of graphite in electrolytes equal to 0.15 due to the higher value of the Hamaker's constant. The effective activation energy

of the electrical conductivity of the graphite dispersions in carbonates of alkaline earth metals was determined. The activation energy of the electrical conductivity was shown to increases from 3 to 7 kJ / mol with the increasing the mass fraction of graphite dispersions from 0.1 to 0.75.

Key words: electrical conductivity, aggregation, Hamaker's constant, activation energy

N.A. ZHUK, N.V. ROZHKINA EFFECT OF COMPOSITION NONSTOICHIOMETRY ON FORMATION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF Bi₃NbO₇

The deficiency of niobium atoms in the cation sublattice of bismuth niobate was established to result in the increase in a temperature of phase transformations and in a narrowing the temperature range of formation of the tetragonal phase. The conductivity of the solid solutions of cubic modification of $Bi_3Nb_{1-x/3}O_{7-\Delta}$ is two orders of magnitude higher than the conductivity of bismuth niobate solid solution with bismuth deficit.

Key words: bismuth niobate, phase transition, composition non-stoichiometry, dielectric constant, total electrical conductivity

S.E. BUTUZOV, A.S. VOROBYOV, A.E. KOSMATENKO, Yu.V. SOKOLKIN BORON NITRIDE USING AS SEPARATOR IN SILICONIZING GRAPHITES AND CARBON COMPOSITE MATERIALS

Keeping method of coating, filament and matrix of goods from carbon/silicon carbide composites details obtained with siliconizing the carbon/carbon composite using boron nitride as a separator was described. **Key words:** boron nitride, carbon/silicon carbide composites, silicification

O.V. ALEKSEEVA, A.N. RODIONOVA, N.A. BAGROVSKAYA, A.V. AGAFONOV PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON HYDROXYETHYLCELLULOSE AND ALUMINOSILICATES

Polymer hydroxyethylcellulose matrix modification using particles of aluminosilicates was carried out by mechanochemical method and polymeric film materials were obtained. The influence of the nature and concentration of the filler on the structure and mechanical properties of polymer composites were studied. **Key words:** hydrooxyethylcellulose, bentonite, organoclay, composite, mechanical properties

O.G. VOLOKITIN, V.I. VERESHCHAGIN, G.G. VOLOKITIN, N.K. SKRIPNIKOVA, V.V. SHEKHOVTSOV SILICATE MELTS OBTAINING WITH HIGH SILICATE MODULUS FROM QUARTZ-FELDSPAR RAW MATERIALS BY PLASMA TECHNOLOGY

Thie article devotes to study of pssibility of obtaining and production of high temperature silicate melt from quartz- feldspar containing wastes of concentration of molibdenum ores od Sorsk ore-dressing and processing enterprise.(Khakassiya) using the energy of low-temperature plasma.

Key words: silica feldspar row material, silicate melt, electrical-plasma device, waste utilization

I.A. BLAIYDA, T.V. VASYL'EVA, L.I. SLYUSARENKO, V.F. KHITRICH BEHAVIOR OF GERMANIUM AND GALLIUM AT ACH PROCESSING FROM COAL COMBUSTION BY CHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL METHODS

The comparative analysis of behavior of germanium and gallium was carried out at ash processing from coal combustion with the acid leaching and microbiological leaching with thiobacteria. The comparative complex chemical and microbiological assessment of the initial ash and by-products was given. It was found that during the leaching by hydrochloric acid gallium and germanium was extracted in solution on 81.85 and 86.24%; due to the oxidizing activity of own microbiota microorganisms on 89.75 and 86.14%, respectively. The advantages and disadvantages of the proposed alternative processing methods were shown.

Key words: gallium, germanium, leaching, microbiota, thiobacteria

I.M. RYSHCHENKO, A.S. SAVENKOV, I.S. BELOGUR STUDY OF FERTILIZER TECHNOLOGY ON BASE OF PHOSPHATE- GLAUCONITE CONCENTRATE OF UKRAINE

In given article the results of ammonation study of nitric acid extraction obtained with decomposition of low-grade stock of Novo-Amvrosiev's deposit. Extraction ammonation was carried out in a presence of sulphuric acid and ammonium sulphate. The interaction mechamism was established. A number of high-efficiency nitrogen-phosphor-containing fertilizers were obtained.

Key words: low-grade ore, nitric acid, sulphuric acid, decompsition, gypsum, neutralization, fertilizers

E.A. TATARINTSEVA, A.V. KARPENKO, V.A. LEMAEV, I.V. DOLBNYA, L.N. OLSHANSKAYA MODIFICATION OF THERMOPLASTICS AS WAY OF SORPTION MATERIALS OBTAINING FOR WASTEWATER PURIFICATION

The compositions of polymeric compositions from thermoplastic wastes (polyethylene terephthalate), expanded graphite (TEG) and blowing agent were developed for the creation of adsorption materials. The physical-mechanical properties (attrition, grindability, density, porosity, specific surface area), structure and adsorption properties were studied.

Key words: wastes, thermoplastics, fillers, foaming agents, adsorption

M.D. PLOTNIKOVA, A.B. SHEIN

STEEL PROTECTION FROM HYDROGEN SULFIDE CORROSION WITH FLEK INHIBITORS AT HIGHER TEMPERATURES

In given paper the results of study of influence of inhibitory compositions on the base of imidazoles on corrosion-electrochemical behavior of steel 3 were given for acid solutions containing hydrogen sulfide and free from it for the temperature range of 293-333 K. Studies were carried out with the gravimetric and polarized methods. The activation energy of corrosion process was determined.

Key words: corrosion, inhibitor, protective action, temperature

E.G. FILATOVA, G.N. DUDAREVA, A.A. SOBOLEVA, E.A. ANTSIFEROV TECHNOLOGY OF ELECTROCOAGULATION PURIFICATION OF WASTEWATER OF ELECTROPLATING FROM IONS OF HEAVY METAL

The processes of electrocoagulation of ions of nickel, copper, zinc and iron with aluminum anodes were studied. The optimal parameters of electrocoagulation process- pH, current density, etc- were established. The efficiency of electrocoagulation method of purification at industrial conditions was not less than 96.5%, the specific electricity consumption was $0.46 \text{ kW}\cdot\text{h/m}^3$.

Key words: electrocoagulation, galvanic sinks, aluminum anodes, nickel ions, copper ions, zinc ions, iron ions

A.A. KOLESNIKOV, M.O. MESNIK

EFFICIENCY OF USE OF ELECTRON BEAM OF ELECTRON ACCELERATORS FOR VULCA-NIZATION OF ARTIFICIAL LEATHERS

In given article on the base of data obtained the results for energy calculation of applying accelerator of electrons are given for the process of vulcanization of artificial leathers on the base of elastomers. **Key words:** electron irradiation doses, elastomeric artificial leather, film materials

S.P. RUDOBASHTA, G.A. ZUEVA, V.M. DMITRIEV, N.A. ZUEV MASS CONDUCTIVITY DURING DRYING COLLOIDAL CAPILLARY-POROUS MATERIALS

Results of experimental research of mass conductivity properties of typical colloidal capillary- porous materials - seeds of vegetables are given and analyzed. The comparison of mass-conductivity coefficients of these materials with mass-conductivity coefficients for other colloidal capillary- porous metarials- grainsis given.

Key words: mass conductivity, drying, kinetic mode, colloidal capillary-porous materials

R. WÓJTOWICZ, A.A. LIPIN

MODELLING OF LIQUID FLOW IN MIXING DEVICE: INFLUENCE OF TURBULENCE MODEL

The results of mathematical modelling a turbulent liquid flow in a mixing device with a turbine impeller are presented. The influence of a turbulence model on the numerically predicted values of flow parameters was examined. The calculations were carried out using the numerical codes of Computational Fluid Dynamic (CFD) and Reynolds-Averaged Navier-Stokes equations (RANS) approach. For closure of equation system two equations describing turbulence model were added. Three models of turbulence method were applied. These models were the models of k- ε family: the standard k- ε , the renormalization-group (RNG) k- ε and the Realizable k- ε model.

Key words: mathematical modelling, k-& turbulence model, mixing, turbine impeller

A.G. LIPIN, M.P. BURCHU, A.A. LIPIN MASS TRANSFER KINETICS AT ELECTRODIALYSIS SEPARATION OF ORGANIC COMPOUNDS SOLUTIONS AND ELECTROLYTES

The results of experimental investigation of ternary solutions separation by electrodialysis technique are presented. The solution is organic compound – inorganic salt – water. The mathematical model allowing predicting the rational technological parameters of separation were developed.

Key words: electrodialysis, mass-transfer, ternary solution, mathematical modelling

M.A. CHESHINSKIY, A.N. LABUTIN

OPTIMIZATION OF STEP OF ABSORPTION OF GAS-LIQUID STRONGLY EXOTHERMAL PROCESS OF OXYETHYLATION

In given paper the method for determining the optimal dimensions of the absorber was proposed. Optimal dimensions provide a given value of the degree of saturation of liquid by absorbed component taking into account polydispersity of the liquid spray and distribution of the particle on exit angle from the nozzle. The method is based on a heat-mass exchange process model for single liquid drop with the gas phase.

Key words: oxyethylation, absorption step, spraying, simulation, optimization

S.N. GRIDCHIN STABILITY CONSTANTS OF ZINC, CADMIUM, COBALT(II), AND NICKEL(II) COMPLEXES OF HEXAMETHYLENEDIAMINE-N,N,N ',N '-TETRAACETIC ACID

Stability constants of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} complexes of hexamethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid were determined potentiometrically at 298.15K and an ionic strength of 0.1 (KNO₃). The results obtained were compared with the corresponding data on related compounds.

Key words: complexones, chelates, stability constants, alkylenediaminetetraacetic acids

S.V. DOBRYDNEV, YU.A. SOLOMATINA, M.YU. MOLODTSOVA INFLUENCE OF RATIO OF AMMONIA AND AMMONIUM HYDROGEN CARBONATE ON SYNTHESIS OF BASIC ZINC CARBONATE

The basic zinc carbonates were synthesized in ammonium-carbonate solutions under heterogeneous conditions at different ratios of ammonia and ammonium hydrogen carbonate. It was shown that at a ratio of $NH_3 \cdot H_2O$: $NH_4HCO_3 = 3:1$ in the basic zinc carbonates the ultra-dispersed and radiographic-amorphous phases were formed as a result of thermolysis of which the zinc oxide powder with a particle size of 10 - 20 nm was obtained.

Key words: ammonia-carbonate solutions, zinc oxide, basic zinc carbonates, x-ray-phase analysis, thermolysis

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

- 3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
- 4. Обзорные статьи.
- 5. Краткие сообщения.
- 6. Научные и методические проблемы.
- 7. Письма в редакцию.
- 8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены 14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (не более 4, ширина - 8,4 см) и рисунки (ширина – 8 см), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. Поля: верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ 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 КАЖДО-ГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian). (см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

• <u>Для журнальной статьи</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125; **Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- <u>Для книг</u> 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 р.
- <u>Тезисы докладов и труды конференций</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- <u>Диссертации</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*nepebodumcя*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- <u>Авторские свидетельства и патенты</u>: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.

• <u>Депонирование:</u> Например: Мартынов М.М. Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 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. <u>НЕ ДОПУСКАЕТСЯ</u>: 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"; <u>формирование рисунка средствами MS Word.</u>

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 <u>только с дистрибутивами</u> <u>редакторов</u>. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.

Рисунки и формулы по ширине не должны превышать 8 см, при этом их шрифт должен соответствовать 10 шрифту MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать t, мин (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с толщиной линий не менее 0,75 пт.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией

не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru