

УДК 547.495.3+539.192

В.К. Абросимов, А.В. Краснов, Ю.А. Жабанов, Е.В. Иванов

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ЭНТАЛЬПИЯ СУБЛИМАЦИИ 2,4,6,8-ТЕТРАМЕТИЛГЛИКОЛЬУРИЛА – ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА «МЕБИКАР»

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: vxa@isc-ras.ru

*Методом масс-спектрометрии в сочетании с эффузионным методом Кнудсена определена стандартная молярная энтальпия сублимации 2,4,6,8-тетраметилгликольурилы (лекарственный препарат «Мебикар»):  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)=108\pm 3$  кДж/моль. С использованием квантовохимических расчетов определены структурные параметры молекулы 2,4,6,8-тетраметилгликольурилы.*

**Ключевые слова:** 2,4,6,8-тетраметилгликольурил, температура плавления, теплота плавления, стандартная энтальпия сублимации, структурные параметры молекулы

Химия бициклических бисмочевин октанового ряда (гликольурилов) является одной из перспективных и интенсивно развивающихся областей современной химии гетероциклических соединений и охватывает множество направлений. Одно из них связано с обнаружением у многих представителей данного класса соединений разнообразной биологической и фармакологической активности. В плане изыскания фармакологически активных веществ и создания оригинальных биологически активных препаратов и лекарственных средств немаловажным является исследование структуры и термодинамических свойств указанных соединений.

В настоящее время в медицинской и сельскохозяйственной практике успешно используется лекарственный препарат «Мебикар» – [2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион] или 2,4,6,8-тетраметилгликольурил (далее по тексту ТМГУ). Однако установление причин фармакологической активности ТМГУ и других гликольурилов затруднено недостаточным объемом надежных данных о структуре их молекул. Отсутствие данных по термодинамическим свойствам этих веществ в кристаллическом состоянии не позволяет получить детальное описание особенностей сольватации фармакофорных центров (гидрофобные области, доноры и акцепторы водородной связи) молекул ТМГУ.

В настоящей работе сообщаются результаты экспериментального исследования процесса

сублимации ТМГУ с использованием эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара, а также результаты квантово-химических расчетов структурных параметров свободных молекул ТМГУ.

Определение энтальпий сублимации ТМГУ выполнено с использованием масс-спектрометра МИ 1201, реконструированного для термодинамических исследований [1,2]. Сублимацию образцов осуществляли из молибденовой эффузионной ячейки с отношением площади эффузионного отверстия к площади испарения 1:1000. Выбор оптимального диапазона температур сделан на основе термического анализа образца, выполненного на универсальном дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 *Phoenix* (Netzsch-Gerätebau GmbH, Germany). Измерения показали, что плавление образца происходит в узком диапазоне температур  $\Delta T=8,34$  К без разложения. Температура плавления ТМГУ четко фиксируется на кривой ДСК и составляет  $T_{\text{fus}}=507,33$  К. Обработка ДСК-кривой позволила определить молярную энтальпию плавления ТМГУ:  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}})=36,37$  кДж/моль.

На основании анализа температурной зависимости логарифма интенсивности ионного потока в масс-спектре насыщенных паров ТМГУ по второму закону термодинамики рассчитана энтальпия сублимации 2,4,6,8-тетраметилгликольурилы:  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)=108\pm 3$  кДж/моль.

В работе [3] строение молекулы ТМГУ было исследовано методом газовой электроногра-

фии и с помощью квантово-химических расчетов с использованием теории функционала плотности (функционал B3LYP/6-3G(d)). Авторы [3] определили, что молекула ТМГУ обладает равновесной структурой симметрии  $C_2$  и рассчитали ее основные геометрические параметры. Для сравнения данные расчетов авторов [3] приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Валентные углы в молекуле 2,4,6,8-тетраметилгликольурилу  
Table 1. Valence angles in 2,4,6,8-tetramethylglycoluril molecule

Угол / град	$\angle_a$	$\angle_e$	$\angle_e$	$\angle_e$
	Метод			
	[2]	[2]	сс-pVTZ	сс-pVQZ
N4-C5-C1	103,0(5)	103,2	103,4	103,4
C5-C1-N2	102,9	103,0	103,3	103,3
C5-N4-C3	111,6(3)	111,4	112,0	111,9
C3-N2-C1	112,8	112,7	112,9	112,9
C5-N4-C10	122,5	122,4	122,9	122,7
C3-N4-C10	120,0	119,9	120,9	120,9
C1-N2-C9	124,8	124,7	124,5	124,4
C3-N2-C9	122,2	122,1	122,4	122,6
N4-C3-N2	108,7	107,7	107,8	107,8

Таблица 2

Межъядерные расстояния,  $r/\text{Å}$ , в молекуле 2,4,6,8-тетраметилгликольурилу  
Table 2. Internuclear distances,  $r/\text{Å}$ , in 2,4,6,8-tetramethylglycoluril molecule

Связь	Метод			
	[2]	[2]	сс-pVTZ	сс-pVQZ
	$r_g$	$r_e$	$r_e$	$r_e$
C1—C5	1,576(3)	1,564	1,562	1,561
C5—N4	1,467	1,455	1,449	1,449
C1—N2	1,453	1,441	1,440	1,439
C10—N4	1,462	1,450	1,446	1,446
C9—N2	1,458	1,446	1,444	1,443
C3—N4	1,395(4)	1,392	1,385	1,385
C3—N2	1,386	1,384	1,379	1,378
C=O	1,211(5)	1,220	1,215	1,214
C—H	1,090	1,095	1,088	1,087

В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты строения и электронного спектра молекулы ТМГУ с помощью современного высокоуровневого метода теории функционала плотности: функционал B3LYP в комбинации с валентно-трехэкспонентными базисными наборами сс-pVTZ и валентно-четырёхэкспонентными базисными наборами сс-pVQZ [4]. Электронный спектр рассчитывали методом нестационарной теории функционала плотности TDDFT в приближении B3LYP/сс-pVQZ.

Наши результаты подтвердили сделанный в [3] вывод, что молекула 2,4,6,8-тетраметилгли-

кольурилу обладает равновесно структурой симметрии  $C_2$ . Расхождение в численных значениях валентных углов и межъядерных расстояний, полученных нами и авторами [3], побудило нас предположить, что исследуемая в указанной работе паровая фаза может содержать молекулы ТМГУ симметрии  $C_2$  и  $C_{2v}$ . Однако расчет показал, что разность между энергиями структур  $C_2$  и  $C_{2v}$  составляет всего 0.03 кДж/моль. Из расчета частоты колебаний молекулы ТМГУ в состоянии  $C_{2v}$  было обнаружено, что эта частота мнимая. Это указывает на то, что структура симметрии  $C_{2v}$  не является конформером. Возможно, что эта структура есть переходное состояние между двумя энантиомерными формами симметрии  $C_2$ , которые сосуществуют в парах ТМГУ.

На рисунке представлен 2D-мерный образ равновесной молекулярной структуры 2,4,6,8-тетраметилгликольурилу.

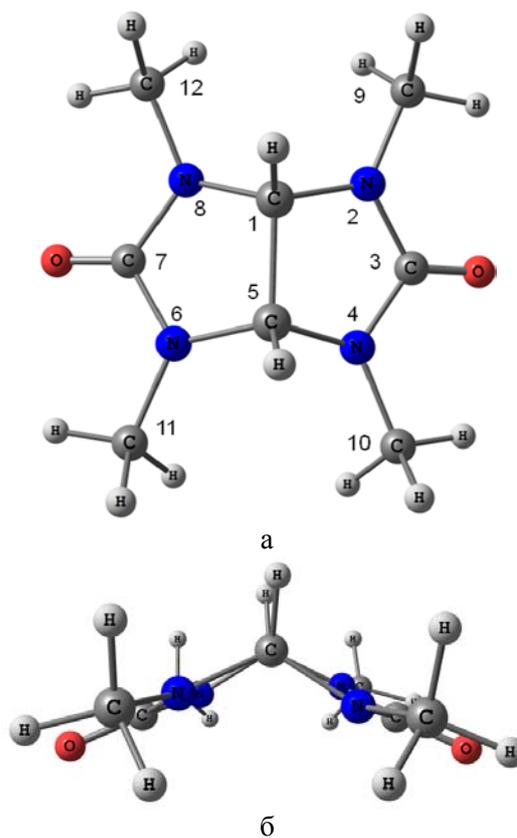


Рис. Молекулярная структура 2,4,6,8-тетраметилгликольурилу. Вид перпендикулярно (а) и параллельно (б) плоскости бицикла

Fig. The molecular structure of 2,4,6,8-tetramethylglycoluril. A view being perpendicular (a) and parallel (b) to the bicycle plane

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: грант № 13-03-00716-а.

Данные ДСК-анализа получены на оборудовании центра коллективного пользования «Верхне-

волжский региональный центр физико-химических исследований».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Badelin V.G., Tyunina E.Yu., Krasnov A.V., Tyunina V.V., Giricheva N.I., Girichev G.V. // Russ. J. Phys. Chem. A 2012. V. 86. N 3. P. 457-462.
2. Tyunina V.V., Krasnov A.V., Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Girichev G.V. // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 74. P. 221-226.
3. Atavin E.G., Golubinskii A.V., Vilkov L.V., Kravchenko A.N., Lebedev O.V. // J. Struct. Chem. 2005. V. 46. N 3. P. 417-421.
4. Dunning T.H., Jr. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1023.

УДК 547.963.3

С.В. Марутян, А.Л. Навасардян, Л.А. Навасардян

### ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ДНК ДРОЖЖЕЙ, ОБЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Ереванский государственный университет)  
e-mail: marsed@ysu.am

*Осуществлено выделение ДНК из клеток дрожжей *C.guilliermondii* НП-4 и исследование изменений ее флюоресцентных параметров под воздействием рентгеновского облучения дрожжевых клеток при различных температурах. Показано, что облучение клеток при температуре 0 °С приводит к большей поврежденности двуцепочечной структуры ДНК, чем облучение при комнатной температуре, а в случае репарированной ДНК наблюдается дальнейшее увеличение поврежденности облученной ДНК.*

**Ключевые слова:** ДНК, рентгеновское облучение, репарация, флюоресценция

Эукариотические клетки реагируют на внешние факторы, в том числе и на облучение, посредством сложного механизма взаимодействующих сигнальных систем. Несмотря на проводимые в настоящее время многочисленные эксперименты, направленные на понимание всех сторон биологического действия облучения, пока не удается формировать единую картину повреждения и восстановления структуры ДНК.

Целью настоящей работы являлось выделение ДНК дрожжей и исследование изменений ее флюоресцентных параметров в условиях облучения и пострадиационной репарации клеток. Облучение клеток проводилось при температуре 0 °С с целью подавления активности ферментов, участвующих в процессе восстановления повреждений ДНК в течение облучения. Было осуществлено также выделение и сравнительное исследование флюоресцентных параметров ДНК из дрожжей, которые подвергались облучению при комнатной температуре, а облученные клетки затем оставлялись при температуре 0 °С на 1ч, когда, согласно литературным данным, значительно уменьшается степень поврежденности ДНК [1].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись дрожжевые клетки *C.guilliermondii* НП-4, выращенные в жидкой культуральной среде [2].

Облучение проводилось на рентгеновской установке Дрон 3. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 27 кВ, анодный ток – 17 мА. Источником облучения послужил анод Сс, длина волны облучения составляла  $1.54 \cdot 10^{-8}$  см, общая доза облучения - 45кР.

Выделение и очистка ДНК из дрожжевых клеток было осуществлено по модификации [2] метода Мармура [3].

Исследование флюоресцентных параметров ДНК было осуществлено на флюоресцентном спектрофотометре FluoroMax™. В качестве флюоресцентного зонда нами был использован бромистый этидий. Обработка данных и построение графиков было осуществлено с использованием программы DM3000F.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование флюоресцентных спектров ДНК, полученных до и после рентгеновского об-

лучения дрожжей, показали, что максимум спектра возбуждения для дрожжевой ДНК составляет  $\lambda=285$  нм, с интенсивностью  $I=3.5 \cdot 10^7$  кв/сек, а максимум спектра флюоресценции –  $\lambda=314$  нм, с интенсивностью  $I=2.2 \cdot 10^4$  кв/сек. Таким образом, получается, что интенсивность флюоресценции на 3 порядка ниже интенсивности возбуждения. По этой причине исследование собственной флюоресценции ДНК не дает существенной информации о структурном и функциональном состоянии исследуемых систем. С этой точки зрения в процессе исследования флюоресцентных параметров биологически важных макромолекул, в частности нуклеиновых кислот, принято использовать метод флюоресцентного зондирования. Флюоресцентные зонды – красители, которые взаимодействуют с нуклеиновыми кислотами, связываясь с их внешней поверхностью или внедряясь в их двуцепочечную спираль путем интеркаляции. Вследствие такого взаимодействия меняются параметры флюоресценции красителя, что дает информацию о структурных особенностях исследуемой системы.

С целью исследования дрожжевой ДНК в качестве флюоресцентного зонда нами был использован бромистый этидий или 2,7-диамино-10-этил-9-дифенилфенантридий бромид, причем максимум спектра возбуждения комплекса ДНК-бромистый этидий составлял  $\lambda=510$  нм, а максимум флюоресценции  $\lambda=584$  нм.

Для выяснения изменений в двуцепочечной структуре ДНК при облучении было проведено исследование флюоресцентных параметров дрожжевой ДНК, подвергнутой рентгеновскому облучению в условиях постепенного нарастания концентрации бромистого этидия в растворе ДНК или, как этот метод принято называть в литературе, титрованием ДНК бромистым этидием. Полученные данные показывают, что для ДНК, выделенной как из необлученных, так и из облученных и подвергнутых пострадиационной репарации дрожжевых клеток, при постепенном повышении концентрации бромистого этидия в растворе ДНК наблюдается повышение интенсивности флюоресценции комплексов бромистый этидий-ДНК (БЭ-ДНК) до определенной концентрации красителя (рис.1), после чего при дальнейшем повышении концентрации бромистого этидия в растворе ДНК больше не наблюдается изменение в интенсивности флюоресценции.

Концентрация бромистого этидия, которая характеризует состояние полунасыщения ДНК красителем, для ДНК выделенной из необлученных клеток составляет  $S_{БЭ}:C_{ДНК}=1:18$  (табл. 1), когда каждым 18 парам нуклеотидов ДНК соответствует одна молекула бромистого этидия. Для

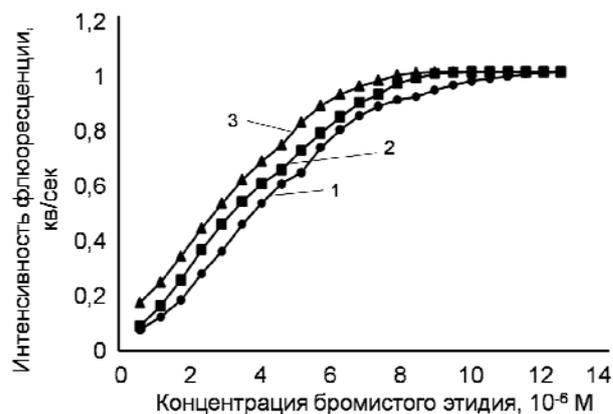


Рис. 1. Флюоресцентные параметры комплексов БЭ-ДНК дрожжей облученных при комнатной температуре: 1 – необлученная ДНК, 2 – облученная ДНК, 3 – репарированная ДНК

Fig. 1. Fluorescence parameters of complexes EB-DNA of yeasts irradiated at room temperature: 1 – non radiated DNA, 2 – X-radiated DNA, 3 – repaired DNA

Таблица 1

**Флюоресцентные параметры комплексов бромистый этидий-ДНК дрожжей *S.guilliermondii*, подвергнутых облучению при комнатной температуре ( $p<0.005$ )**

**Table 1. Fluorescence parameters of complexes EB-DNA of yeasts irradiated at the room temperature ( $p<0.005$ )**

	$S_{БЭ}, \times 10^{-6}$ М	$S_{БЭ}:C_{ДНК}$
Необлученная ДНК	$4.53 \pm 0.2$	1:18
Облученная ДНК	$2.8 \pm 0.1$	1:22
Репарированная ДНК	$2.7 \pm 0.11$	1:24

Примечание:  $S_{БЭ}$  – концентрация бромистого этидия в растворе, мкМ,  $S_{БЭ}:C_{ДНК}$  – соотношение концентраций бромистого этидия и ДНК

Note:  $S_{БЭ}$  – the concentration of ethidium bromide in a solution,  $\mu\text{mol}$ ,  $S_{БЭ}:C_{ДНК}$  – ratio of concentrations of ethidium bromide and DNA

облученной ДНК это состояние характеризуется значением  $S_{БЭ}:C_{ДНК}=1:22$ , а для репарированной ДНК -  $S_{БЭ}:C_{ДНК}=1:24$ . Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что ДНК, выделенная из облученных клеток, насыщается бромистым этидием быстрее, чем необлученная, а для репарированной ДНК скорость насыщения красителем самая высокая среди исследованных вариантов. Этот факт можно объяснить тем, что облученная ДНК носит структурные повреждения, в частности, однонитевые разрывы, что приводит к осложнению интеркаляции красителя, вследствие чего меньшее число молекул бромистого этидия связываются с ДНК и меняются флюоресцентные параметры комплексов ДНК-бромистый этидий. В случае репарированной ДНК возможно, что после процесса репарации в ДНК остались невосстановленные однонитевые разрывы, повреждения азотистых оснований, в том числе – ТТ-димеры, которые препятствуют внедрению бромистого эти-

дия в молекулу ДНК. Можно предположить также, что вследствие облучения возникают дефекты также и в процессе репарации, в частности, в ДНК-лигазном комплексе. Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют, что в процессе репарации, помимо ожиданий, повышается степень поврежденности ДНК, и в репарированной ДНК имеется большее число структурных повреждений.

Для ДНК, облученной при низкой температуре (0 °С), также наблюдается насыщение ДНК бромистым этидием (рис. 2), а соотношение  $C_{БЭ}:C_{ДНК}$  при состоянии полунасыщения ДНК красителем составляет 1:29 (табл. 2), что свидетельствует об увеличении поврежденности облученной ДНК по сравнению с облучением при комнатной температуре. После пострадиационной репарации дрожжей в этом случае соотношение  $C_{БЭ}:C_{ДНК}$  равняется 1:31, что свидетельствует об увеличении числа повреждений ДНК в процессе репарации, как и при облучении дрожжей при комнатной температуре.

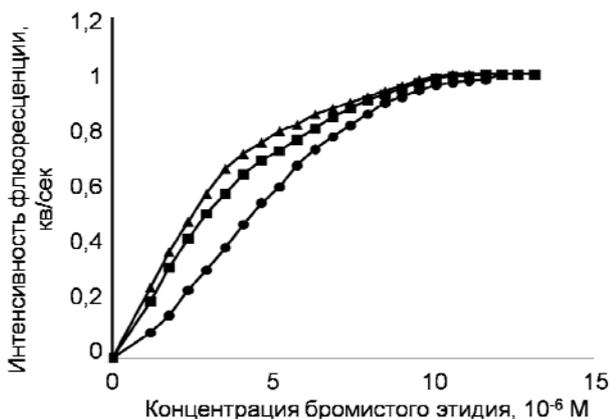


Рис. 2. Флюоресцентные параметры комплексов БЭ-ДНК дрожжей, облученных при температуре 0 °С: 1 – необлученная ДНК, 2 – облученная ДНК, 3 – репарированная ДНК  
Fig. 2. Fluorescence parameters of complexes EB-DNA of yeasts irradiated at the 0 °С: 1 – non irradiated DNA, 2 – X-irradiated DNA, 3 – repaired DNA

В следующей серии экспериментов было проведено сравнительное исследование флюоресцентных параметров ДНК дрожжей, облученных при комнатной температуре и выдержанных в течение 1 ч при условиях, стимулирующих процесс репарации (среда с содержанием 100 mM глюкозы, 30 °С) (рис. 3). Полученные данные свидетельствуют (табл. 3), что для облученной ДНК соотношение  $C_{БЭ}:C_{ДНК}=1:21$ , а для репарированной ДНК – 1:39.

Таким образом, облучение при низкой температуре приводит к большей поврежденности двуцепочечной структуры ДНК, чем в случае облучения при комнатной температуре, так как при

Таблица 2  
Флюоресцентные параметры комплексов бромистый этидий-ДНК дрожжей *C.guilliermondii*, подвергнутых облучению при температуре 0 °С (p<0.005)

Table 2. Fluorescence parameters of complexes EB-DNA of yeasts irradiated at the 0 °С (p<0.005)

	$C_{БЭ}, 10^{-6}M$	$C_{БЭ}:C_{ДНК}$
Необлученная ДНК	4.53±0.2	1:18
Облученная ДНК	2.83±0.08	1:29
Репарированная ДНК	2.65±0.06	1:31

Примечание:  $C_{БЭ}$  – концентрация бромистого этидия в растворе, мкМ,  $C_{БЭ}:C_{ДНК}$  – соотношение концентраций бромистого этидия и ДНК

Note:  $C_{БЭ}$  -concentration of ethidium bromide in a solution  $\mu\text{mol}$ ,  $C_{БЭ}:C_{ДНК}$  – ratio of concentrations of ethidium bromide and DNA

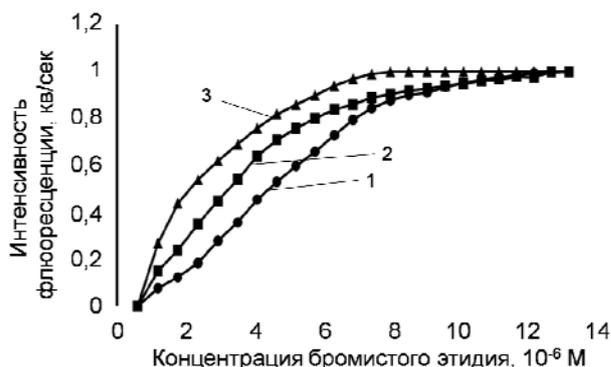


Рис. 3. Флюоресцентные параметры комплексов БЭ-ДНК дрожжей, облученных при комнатной температуре, выдержанных 1 ч при температуре 0 °С: 1 – необлученная ДНК, 2 – облученная ДНК, 3 – репарированная ДНК  
Fig. 3. Fluorescence parameters of complexes EB-DNA of yeasts irradiated at the 0 °С and left at the room temperature for 1 h: 1 – non radiated DNA, 2 – X-radiated DNA, 3 – repaired DNA

Таблица 3  
Флюоресцентные параметры комплексов бромистый этидий-ДНК дрожжей *C.guilliermondii*, подвергнутых облучению при комнатной температуре и оставленных на 1ч при температуре 0 °С (p<0.005)  
Table 3. Fluorescence parameters of EB-DNA complexes of yeasts irradiated at the room temperature and left for 1 h at the 0 °С (p<0.005)

	$C_{БЭ}, \times 10^{-6}M$	$C_{БЭ}:C_{ДНК}$
Необлученная ДНК	4.53±0.2	1:18
Облученная ДНК	3.9±0.1	1:21
Репарированная ДНК	2.07±0.09	1:39

Примечание:  $C_{БЭ}$  – концентрация бромистого этидия в растворе, мкМ,  $C_{БЭ}:C_{ДНК}$  – соотношение концентраций бромистого этидия и ДНК

Note:  $C_{БЭ}$  -concentration of ethidium bromide in a solution  $\mu\text{mol}$ ,  $C_{БЭ}:C_{ДНК}$  – ratio of concentrations of ethidium bromide and DNA

низкой темпеартуре, по всей видимости, подавляется активность ферментов репарации во время облучения. Что касается облучения при комнатной температуре, то возможно, что эти ферменты действуют уже во время облучения и успевают восстановить часть повреждений ДНК. Одноре-

менно в обоих исследованных вариантах наблюдается повышение степени поврежденности репарированной ДНК по сравнению с облученной. Возможно, что под влиянием облучения определенные изменения происходят в репарационной системе клетки, что приводит к дефектам репарационных ферментов. Вследствие этого может иметь место неправильная репарации повреждений ДНК или ферментативное допоражение ДНК, что, в свою очередь, приводит к двуцепочечным разрывам и к другим структурным повреждениям ДНК.

В случае, когда облученные клетки оставались при 0 °С на 1 ч, помимо ожиданиям происходит увеличение поврежденности ДНК, и при всех исследованных вариантах скорость насыще-

ния ДНК красителем наивысшая именно в этом случае. Этот факт можно объяснить дефектами в репарационной системе, в частности, нарушением ферментов участвующих в репарации поврежденной облученной ДНК.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Dražol V., Hutkova J.** // Folia Biol. 1972. V. 18. N 6. P. 424-433.
2. **Навасардян Л.А.** Влияние различных стрессовых факторов на белковые фракции и ДНК дрожжей. Дисс. ... д.биол.н. ЕГУ. Ереван. 2003. 197 с.; **Navasardyan L.A.** The influence of various stress factors on protein fractions and yeasts DNA. Doctor dissertation for biolog. science. ESU. Erevan. 2003. 197 p. (in Russian).
3. **Marmur J.J.** // Mol. Biol. 1961. V. 3. P. 208.

Кафедра биохимии

УДК 541.1+536.412+531.756

**Г.И. Егоров, Д.М. Макаров, А.М. Колкер**

### ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСИ ВОДА + ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ ДО 100 МПа

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

*Рассчитаны изменения избыточных мольных термодинамических характеристик: энергии Гиббса  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$ , энтропии  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E$  и энтальпии  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$  смеси вода(1)+этиленгликоль(2) в интервале температур 278.15-323.15 К и давлений до 100 МПа. Зависимости  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$ ,  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E$  и  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$  от мольной доли этиленгликоля ( $x_2$ ) при всех значениях давления характеризуются наличием экстремумов. Обнаружена хорошая корреляция фазовой диаграммы и зависимости  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E = f(x_2)$ .*

**Ключевые слова:** вода, этиленгликоль, смеси неэлектролитов, высокое давление, избыточные термодинамические характеристики, энтальпия смешения

Наличие развитой пространственной сетки водородных связей в воде и этиленгликоле (ЭГ) [1-9] предопределяет свойства их смесей. Специфика сетки Н-связей в любом растворителе зависит от соотношения межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей. Молекула ЭГ может образовывать 27 теоретически возможных конформеров [3,10-11], но в жидком ЭГ устойчивы только две конформации молекул: *гош*- (свернутая) и *транс*- (развернутая). При обычных условиях

более 90% молекул ЭГ находятся в виде *гош*-конформации [4,5,8], за стабилизацию которой ответственны внутримолекулярные водородные связи. В смесях с водой молекулы ЭГ также преимущественно находятся в виде *гош*-конформации, хотя уменьшение концентрации ЭГ в смеси повышает долю *транс*-конформаций [5,12].

Межмолекулярные взаимодействия в смеси вода-ЭГ вызывают пристальный интерес [2,4,5,12-19], вследствие наличия у нее важных

технологических свойств, однако влияние давления на термодинамические свойства этой смеси малоизученно.

$$V_m^E = V_m - x_1 V_1^o - x_2 V_2^o, \quad (1)$$

где  $V_m$  мольный объем смеси,  $V_1^o$ ,  $x_1$ , и  $V_2^o$ ,  $x_2$  мольный объем чистых компонентов и их мольные доли (индекс 1 относится к воде, индекс 2 – к этиленгликолю), рассчитывали непосредственно из экспериментальных данных

$$V_m^E = x_1 M_1 (1/\rho - 1/\rho_1) + x_2 M_2 (1/\rho - 1/\rho_2), \quad (2)$$

где  $M_1$ ,  $\rho_1$ , и  $M_2$ ,  $\rho_2$  – молярные массы, плотности воды и ЭГ, соответственно,  $\rho$  – плотность смеси. Погрешность в определении избыточных мольных объемов при атмосферном давлении составила не более  $\pm 0.02 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ , при повышении давления возрастала до  $\pm 0.04 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

В табл. 1 приведено сравнение наших результатов  $V_m^E$  и литературных данных, измеренных с помощью dilatометра при одном составе  $x_2=0.5$  и разных давлениях [20]. Как видно из сравнения, наблюдается их согласие в пределах заявленной погрешности.

Таблица 1

Сравнение избыточных мольных объемов,  $V_m^E$ , ( $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) в смеси вода + этиленгликоль при  $x_2 = 0.5$ , полученных в этой работе, с литературными данными Table 1. Comparison of excess molar volumes ( $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) of water + ethylene glycol mixture at  $x_2 = 0.5$  obtained in given study with published data

T, K	$V_m^E$ , при МПа			
	0.10	10.0	50.0	100.0
298.15	-0.337; -0.334 <sup>a</sup>	-0.322; -0.320 <sup>a</sup>	-0.281; -0.268 <sup>a</sup>	-0.217; -0.216 <sup>a</sup>
323.15	-0.284; -0.279 <sup>a</sup>	-0.272; -0.267 <sup>a</sup>	-0.227; -0.226 <sup>a</sup>	-0.179; -0.186 <sup>a</sup>

Примечание: <sup>a</sup> данные работы [20]

Note: <sup>a</sup> data of study [20]

Величины избыточных мольных объемов  $V_m^E$  были описаны уравнением Редлиха-Кистера [21].

$$V_m^E = x_2 (1 - x_2) \sum_{i=0}^{i=n} A_i (1 - 2x_2)^i \quad (3)$$

Оптимальная степень  $n$  уравнения (3) определялась стандартным отклонением ( $\sigma$ ), которое рассчитывалось как:

$$\sigma = \left[ \sum (V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E)^2 / (N - (n + 1)) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где  $N$  – общее число экспериментальных точек, а  $(n+1)$  – число используемых коэффициентов ( $A_i$ ) уравнения (3). Рассчитанные коэффициенты ( $A_i$ ) и среднеквадратичные отклонения ( $\sigma$ ) для каждой температуры, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты  $A_i$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) уравнения (3) и стандартные отклонения  $\sigma$  ( $V_m^E$ ) ( $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ )

Table 2. The coefficients  $A_i$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) of the equation (3) and standard deviation  $\sigma$  ( $V_m^E$ ) ( $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ )

$A_i$	T, K	P, МПа					
		0.10	10.0	25.0	50.0	75.0	100.0
$A_0$	278.15	-1.5888	-1.5283	-1.4580	-1.2966	-1.1458	-1.0731
	288.15	-1.4502	-1.3872	-1.3491	-1.1828	-1.0619	-0.9441
	298.15	-1.3315	-1.2757	-1.2679	-1.1068	-1.0017	-0.8645
	308.15	-1.2387	-1.1878	-1.1970	-1.0553	-0.9273	-0.8606
	323.15	-1.1253	-1.0795	-1.0662	-0.9078	-0.7784	-0.7234
$A_1$	278.15	-0.9422	-0.8885	-0.8429	-0.6448	-0.4578	-0.2288
	288.15	-0.8096	-0.7893	-0.7300	-0.6400	-0.4749	-0.3337
	298.15	-0.6952	-0.6913	-0.6781	-0.5791	-0.4809	-0.3688
	308.15	-0.6162	-0.6241	-0.5915	-0.4997	-0.4518	-0.3486
	323.15	-0.5166	-0.5308	-0.5607	-0.5898	-0.5606	-0.4126
$A_2$	278.15	-0.6197	-0.4887	-0.4193	-0.0559	0.0335	0.3908
	288.15	-0.4219	-0.3459	-0.3726	-0.2398	0.1093	0.1095
	298.15	-0.3809	-0.2989	-0.3006	-0.1802	0.0859	0.0754
	308.15	-0.3106	-0.2433	-0.2902	-0.2302	-0.0582	0.1466
	323.15	-0.2389	-0.1703	-0.1720	-0.0645	-0.2515	0.0179
$A_3$	278.15	0.5623	0.5391	0.5271	0.3313	0.2384	0.1634
	288.15	0.4856	0.4767	0.4014	0.4048	0.2741	0.2774
	298.15	0.3740	0.3673	0.2880	0.3201	0.1163	0.2040
	308.15	0.3039	0.3201	0.2489	0.2756	0.1085	0.1885
	323.15	0.1977	0.2298	0.2897	0.3216	0.3109	0.3545
$A_4$	278.15	0.9585	0.8314	0.7986	0.3026	0.2197	-0.0890
	288.15	0.7102	0.6335	0.6333	0.4471	0.0727	0.1864
	298.15	0.6435	0.5689	0.5618	0.4196	-0.0129	0.0280
	308.15	0.5183	0.4603	0.4854	0.4106	0.0739	0.0442
	323.15	0.3858	0.3322	0.3676	0.2498	0.4242	0.2887
$\sigma V_m^E / (\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1})$	278.15	0.007	0.006	0.007	0.004	0.002	0.005
	288.15	0.005	0.005	0.004	0.003	0.002	0.002
	298.15	0.004	0.004	0.003	0.004	0.003	0.002
	308.15	0.003	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003
	323.15	0.002	0.002	0.003	0.001	0.003	0.003

Избыточные мольные объемы  $V_m^E$  использовались для расчета изменений избыточных мольных энергий Гиббса  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} G_m^E$ , избыточных мольных энтропий  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} S_m^E$ , избыточных мольных энтальпий  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} H_m^E$  [22].

Энтальпии смешения при повышенных давлениях рассчитывали по выражению:

$$H_{m(p)}^E = H_{m(p_0)}^E + \Delta_{p_0 \rightarrow p} H_m^E, \quad (5)$$

где  $H_{m(p_0)}^E$  является энтальпией смешения при атмосферном давлении ( $p_0 = 0.1013$  МПа),  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} H_m^E$  – изменением энтальпии смешения вследствие изменения давления, которое рассчитывали как

$$\begin{aligned} \Delta_{p_0 \rightarrow p} H_m^E &= H_{m(p)}^E - H_{m(p_0)}^E = \\ &= (G_{m(p)}^E - G_{m(p_0)}^E) + T(S_{m(p)}^E - S_{m(p_0)}^E) = \\ &= \int_{p_0}^p [V_{m(p)}^E - T(\partial V_m^E / \partial T)_{p,x}] dp \end{aligned} \quad (6)$$

Для вычисления величин  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$  значения избыточных мольных объемов  $V_m^E$  каждого состава обрабатывали полиномом второй степени по давлению.

$$\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E = G_{m(P)}^E - G_{m(P_0)}^E = \int_{P_0}^P V_m^E dP \quad (7)$$

Изменения избыточных мольных энтропий  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E$  находили обработкой величин  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$  полиномом второй степени по температуре.

$$\begin{aligned} \Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E &= S_{m(P)}^E - S_{m(P_0)}^E = -(\partial \Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E / \partial T)_{P,x} = \\ &= -\int_{P_0}^P (\partial V_m^E / \partial T)_{P,x} dP \end{aligned} \quad (8)$$

Максимальная погрешность в определении  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$  не превышала  $\pm 1$  Дж·моль<sup>-1</sup>, погрешность  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} S_m^E$  составляла  $\pm 0.015$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$  энthalпий –  $\pm 6$  Дж·моль<sup>-1</sup>.

В табл. 3 приведено сравнение рассчитанных в этой работе величин  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$  и  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$  с данными [20]. Как видно из результатов, наблюдается хорошее их согласие.

**Таблица 3**

**Сравнение изменений избыточных мольных энергии Гиббса  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$  (Дж·моль<sup>-1</sup>) и энthalпии  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$  (Дж·моль<sup>-1</sup>) в смеси вода + этиленгликоль при  $x_2=0.5$ , полученных в этой работе, с литературными данными**

**Table 3. Comparison of changes of excess molar Gibbs energy,  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$ , (J·mol<sup>-1</sup>) and the enthalpy,  $\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$ , (J·mol<sup>-1</sup>) in a mixture of water + ethylene glycol at  $x_2 = 0.5$  obtained in given study with published data**

T, K	$\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$ , при МПа		$\Delta_{P_0 \rightarrow P} H_m^E$ , при МПа	
	50.0	100.0	50.0	100.0
298.15	-15.4; -15.0 <sup>a</sup>	-27.8; -27.0 <sup>a</sup>	-52; -50 <sup>a</sup>	-93; -86 <sup>a</sup>
323.15	-12.8; -12.6 <sup>a</sup>	-22.9; -22.8 <sup>a</sup>	-40; -38 <sup>a</sup>	-78; -69 <sup>a</sup>

Примечание: <sup>a</sup> данные работы [20]

Note: <sup>a</sup> data of study [20]

Ранее были измерены энthalпии смешения воды и этиленгликоля при атмосферном давлении в нескольких работах [23-29]. Большинство измерений проведены только при 298.15 К, и только в работе [23] энthalпии смешения измерены при 298.15 К, 308.15 К и 318.15 К, в [28] – при 285.65 К, 298.15 К, 308.15 К, 323.15 К, 338.15 К, в работе [26] – только при 323.15 К. Сравнение величин  $H_m^E$  при 298.15 К, полученных разными авторами, показывает их удовлетворительное согласие в

пределах заявленной погрешности, кроме данных [25]. И, к сожалению, эти некорректные данные являются единственными, которые приведены в справочнике [30]. Для расчета энthalпии смешения при 100 МПа по выражению (5) за основу нами были приняты данные [28], проведенные в широком интервале температур и имеющие наименьшее отклонение от других данных.

Рассчитанные мольные энthalпии смешения воды и ЭГ  $H_m^E$  при 100 МПа и при различных температурах приведены в табл. 4.

**Таблица 4**

**Мольные энthalпии смешения  $H_m^E$  (Дж·моль<sup>-1</sup>) воды и этиленгликоля при 100 МПа**  
**Table 4. The molar enthalpy of mixing  $H_m^E$  (J·mol<sup>-1</sup>) of water and ethylene glycol at 100 МПа**

x <sub>2</sub>	T, K		
	298.15	308.15	323.15
0.02277	-148.2	-145.0	-129.8
0.05488	-314.3	-318.9	-289.2
0.07829	-415.5	-423.8	-386.5
0.10123	-498.2	-508.2	-464.2
0.15800	-654.9	-668.9	-621.0
0.20000	-734.5	-748.0	-699.7
0.29901	-835.3	-837.8	-784.0
0.39169	-847.0	-840.5	-787.0
0.50056	-789.1	-781.8	-735.7
0.60408	-677.7	-678.5	-640.0
0.70626	-527.6	-542.4	-507.9
0.80468	-362.0	-385.0	-342.9
0.90336	-183.6	-201.7	-154.0
0.95352	-88.9	-99.4	-65.7
0.98261	-32.6	-37.1	-22.3

Ранее проведенные исследования [8,10-11] показали, что в смеси с водой молекулы ЭГ и воды однородно смешаны и не формируют никаких явных комплексов. Но при высоких давлениях, как и при очень низких температурах, время жизни некоторых межмолекулярных связей между молекулами этиленгликоля и воды в смеси могут отличаться от аналогичных величин при обычных условиях, и что, возможно, это может приводить к существованию метастабильных систем в диапазоне  $0.3 < x_2 < 0.5$  [8,31]. Авторами работы [32] при исследовании фазового поведения переохлажденной смеси вода-ЭГ методом диэлектрической спектроскопии показано образование термолабильного комплекса состава 1:1. Аналогичные тенденции в изменении времени жизни единичной связи могут происходить и при повышении давления.

Смешивание воды с ЭГ приводит к образованию более компактной упаковки смеси, и как показано на рис. 1, величины  $V_m^E$  являются отрица-

тельными, т.е. зависимость  $V_m^E=f(x_2)$  характеризуется наличием минимума. Рост давления и температуры приводит к уменьшению абсолютной величины  $V_m^E$ . Такое изменение избыточного мольного объема вызвано меньшим влиянием внешних параметров на процессы ассоциации в смеси по сравнению с влиянием на эти процессы в индивидуальных растворителях. Наблюдаемый минимум на зависимости  $V_m^E=f(x_2)$  при атмосферном давлении с ростом температуры смещается в область составов, более богатых ЭГ, но при 100 МПа наблюдается противоположная тенденция. Аналогичные смещения минимума наблюдаются и с ростом давления: если при 278.15 К повышение давления вызывает смещение минимума в область составов, более богатых ЭГ, то при 323.15 К – в область меньших концентраций.

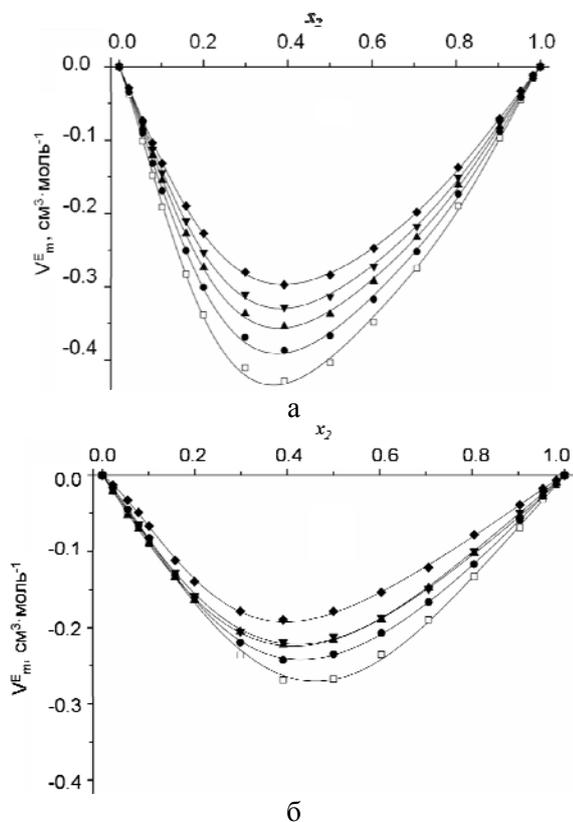


Рис. 1. Избыточные мольные объемы,  $V_m^E$ , смеси вода + этиленгликоль в зависимости от мольной доли,  $x_2$ , и разных температур: (□- 278.15 К, ●- 288.15 К, ▲- 298.15 К, ▼- 308.15 К, ◆- 323.15 К): (а) при 0.1 МПа; (б) при 100 МПа. Точки - экспериментальные данные, линии – рассчитано по уравнению Редлиха-Кистера

Fig. 1. Dependences of excess molar volumes,  $V_m^E$ , of water + ethylene glycol mixture on  $x_2$  at various temperatures (□- 278.15 K, ●- 288.15 K, ▲- 298.15 K, ▼- 308.15 K, and ◆- 323.15 K): (а) – at 0.1 MPa and (б) - at 100 MPa. Symbols are experimental data, lines are values calculated by Redlich-Kister equation

Зависимости избыточных мольных термодинамических величин  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} Y_m^E = f(x_2)$  ( $Y = G, S, H$ ), как показано на рис. 2-4, проходят через минимум

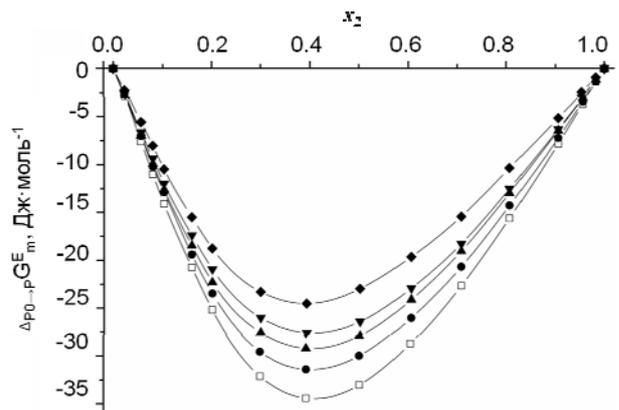


Рис. 2. Изменения избыточной мольной энергии Гиббса,  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} G_m^E$ , в смеси вода + этиленгликоль вследствие повышения давления с 0.101 МПа до 100 МПа при различных температурах: (□- 278.15 К, ●- 288.15 К, ▲- 298.15 К, ▼- 308.15 К, ◆- 323.15 К)

Fig. 2. Excess molar Gibbs energy changes,  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} G_m^E$ , of water + ethylene glycol mixture under pressure raising from 0.101 MPa to 100 MPa at various temperatures: (□- 278.15 K, ●- 288.15 K, ▲- 298.15 K, ▼- 308.15 K, and ◆- 323.15 K)

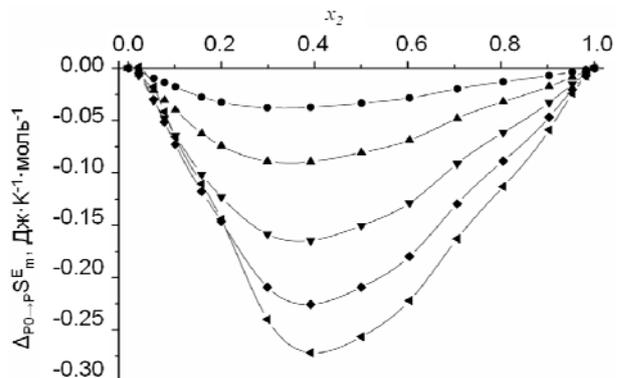


Рис. 3. Изменения избыточной мольной энтропии  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} S_m^E$  в смеси вода + этиленгликоль при 278.15 К вследствие повышения давления с 0.101 МПа до давлений: (●- 10 МПа, ▲- 25 МПа, ▼- 50 МПа, ◆- 75 МПа, ◀- 100 МПа

Fig. 3. Excess molar entropy changes,  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} S_m^E$ , of water + ethylene glycol mixture at 278.15 K under pressure raising from 0.101 MPa to: (●- 10 MPa, ▲- 25 MPa, ▼- 50 MPa, ◆- 75 MPa, and ◀- 100 MPa)

в области составов  $x_2 \approx 0.4$ , все величины  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} Y_m^E$  являются отрицательными во всей области составов. Рост давления до 100 МПа приводит к увеличению абсолютных величин  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} Y_m^E$  для всех термодинамических характеристик во всей области составов и при всех температурах. Если величины  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} G_m^E$  с ростом температуры с 278.15 К до 323.15 К уменьшаются во всем интервале составов, то величины  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} S_m^E$  и  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} H_m^E$  изменяются разнонаправлено в зависимости от состава: в области малых концентраций любого из компонентов абсолютные величины  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} S_m^E$  и  $\Delta_{p_0 \rightarrow p} H_m^E$

увеличиваются, а в области состава  $x_2 \approx 0.2 \div 0.8$  — уменьшаются, а между этими областями находятся две зоны температурной инверсии. В величине  $\Delta_{P_o \rightarrow P} G_m^E$  изменения  $\Delta_{P_o \rightarrow P} H_m^E$  полностью компенсируются изменениями величины  $-T(\Delta_{P_o \rightarrow P} S_m^E)$ .

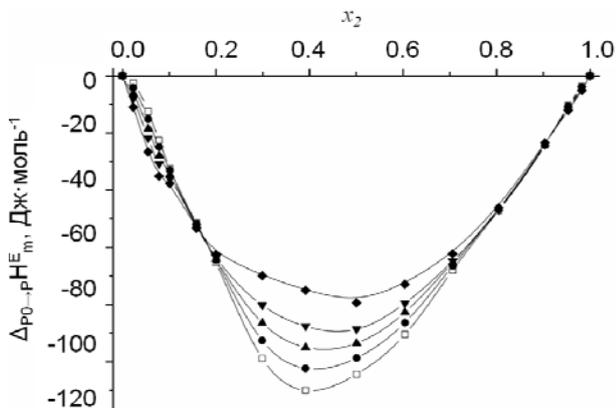


Рис. 4. Изменения избыточной мольной энтальпии  $\Delta_{P_o \rightarrow P} H_m^E$  в смеси вода + этиленгликоль вследствие повышения давления с 0.101 МПа до 100 МПа при различных температурах: (□- 278.15 К, ●- 288.15 К, ▲- 298.15 К, ▼- 308.15 К, ◆- 323.15 К)

Fig. 4. Excess molar enthalpy changes,  $\Delta_{P_o \rightarrow P} H_m^E$ , of water + ethylene glycol mixture under pressure raising from 0.101 MPa to 100 MPa at various temperatures: (□- 278.15 K, ●- 288.15 K, ▲- 298.15 K, ▼- 308.15 K, and ◆- 323.15 K)

Полученные зависимости величин  $\Delta_{P_o \rightarrow P} S_m^E$  и  $\Delta_{P_o \rightarrow P} H_m^E$  от состава хорошо согласуются с результатами исследования гетерофазного равновесия смеси вода+ЭГ, полученных с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии [8], которые показали, что термодинамические свойства смеси вода+ЭГ могут быть разделены на четыре зоны: первая — это составы  $0 < x_2 < 0.2$ , где перитектический или эвтектический кристалл формируется из смеси, вторая — это составы  $0.3 < x_2 < 0.5$ , где смеси могут находиться в сильно переохлажденном состоянии (до  $\approx 100$  К), третья — это составы  $0.6 < x_2 < 0.8$ , где смеси стеклуются, и четвертая — это составы  $0.9 < x_2 < 1$ , где ЭГ и вода индивидуально кристаллизуются из смеси. Корреляция заключается в том, что, во-первых, определенная в работе [8,31] метастабильная зона в области состава  $0.3 < x_2 < 0.5$  характеризуется наличием минимума на зависимости  $\Delta_{P_o \rightarrow P} Y_m^E = f(x_2)$ . Во-вторых, области близкие к  $x_2 = 0$  и  $x_2 = 1$  характеризуются величиной  $\frac{\partial(\Delta_{P_o \rightarrow P} S_m^E)}{\partial T} < 0$ , т.е. это область, где протекают процессы кристаллизации. В-третьих, зона переохлаждения характеризуется величиной  $\frac{\partial(\Delta_{P_o \rightarrow P} S_m^E)}{\partial T} > 0$ . И в четвертых, область состава

$0.6 < x_2 < 0.8$ , где обнаружено стеклование, характеризуется наличием области инверсии ( $\frac{\partial(\Delta_{P_o \rightarrow P} S_m^E)}{\partial T} = 0$ ).

И если эта корреляция верна, то следует предположить, что в области состава  $0.15 < x_2 < 0.25$ , где также наблюдается область инверсии  $\frac{\partial(\Delta_{P_o \rightarrow P} S_m^E)}{\partial T} = 0$ ,

возможно также существовании зоны стеклования смеси вода-ЭГ.

На рис. 5 приведены зависимости энтальпии смешения  $H_m^E$  воды и этиленгликоля при атмосферном давлении (0.101 МПа) и 100.0 МПа. Сжатие смеси вода+ЭГ вызывает увеличение в ней упорядоченности, которая сопровождается образованием новых водородных связей. Повышение давления увеличивает экзотермичность процесса, и если рассматривать данное изменение только как результат процессов “разрушение — образование” водородных связей, то полученные данные свидетельствуют о том, что эндотермическая составляющая разрыва водородных связей вода-вода или ЭГ-ЭГ меньше экзотермической составляющей образования новых Н-связей. Хотя это утверждение верно, лишь при условии неизменности (или слабой зависимости от давления) величины удельной энергии водородной связи в этом интервале давлений. Более вероятно, что увеличение давления смещает конформационное равновесие молекул ЭГ в сторону *транс*-конформеров (развернутых), т.е. происходит увеличение межмолекулярных водородных связей. Таким образом, дополнительное образование межмолекулярной водородной связи приводит к увеличению экзотермичности процесса смешения при повышении давления.

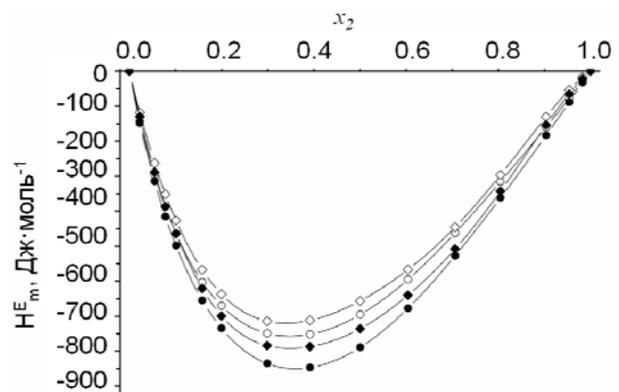


Рис. 5. Энтальпии смешения  $H_m^E$  воды и этиленгликоля при 298.15 К (●), 323.15 К (◆) и давлении 0.101 МПа (открытые символы) и 100 МПа (закрытые символы)

Fig. 5. Molar enthalpies,  $H_m^E$ , of water and ethylene glycol mixing at 298.15 K (●), 323.15 K (◆) and pressure of 0.101 MPa (open symbols) and of 100 MPa (closed symbols)

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-97501-р\_центр\_a).

Измерения плотности при атмосферном давлении были выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Харитонов Ю.Я., Хошабова Э.Г., Родникова М.Н., Дудникова К.Т., Разумова А.Б. // Докл. АН СССР 1989. Т. 304. № 4. С. 917-920;  
Kharitonov Yu.Ya., Khoshabova E.G., Rodnikova M.N., Dudnikova K.T., Razumova A.B. // Dokl. AN USSR. 1989. V. 304. P. 917-920 (in Russian).
2. Saiz L., Padro J.A., Guardia E. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 3187-3199.
3. Bakó I., Grósz T., Pálinkás G., Bellisent-Funel M.C. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 3215-3221.
4. Gubskaya A.V., Kusalik P.G. // J. Phys. Chem. A 2004. V. 108. P. 7151-7164.
5. Gubskaya A.V., Kusalik P.G. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 7165-7178.
6. Novikov A.G., Rodnikova M.N., Sobolev O.V. // Physica B. 2004. V. 350. P. E363-E366.
7. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Barthel J. // J. Mol. Liq. 2004. V. 115/2-3. P. 63-67.
8. Matsugami M., Takamuku T., Otomo T., Yamaguchi T. // J. Phys. Chem. B 2006. V. 110. P. 12372-12379.
9. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А., Троицкий В.М., Каюмова Д.Б. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 5. С. 947-951;  
Rodnikova M.N., Chumaevskiy N.A., Troitskiy V.M., Kayumova D.B. // Russ. J. Phys. Chem. A 2006. V. 80. N 5. P. 826-830.
10. Bultinck P., Goeminne A., van de Vondel D. // J. Mol. Struct. Theochem 1995. V. 357. P. 19-32.
11. Chang Y.-P., Su T.-M., Li T.-W., Chao I. // J. Phys. Chem. A 1997. V. 101. P. 6107-6117.
12. Yeh T.S., Chang Y.P., Su T.M., Chao I. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 8921-8929.
13. Chidichimo G., Imbardelli D., Longeri M., Saupe A. // Mol. Phys. 1988. V. 65. P. 1143-1151.
14. Cabral B.C., Albuquerque L.M.P.C., Fernandes F.M.S.S. // Theor. Chim. Acta 1991. V. 78. P. 271-280.
15. Nagy P.I., Dunn W. J., Alagona G., Ghio C. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 6719-6729.
16. Hoofft R.W.W., van Eijck B.P., Kroon J. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 3639-3646.
17. Oie T., Topol I.A., Burt S.K. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1121-1128.
18. Hayashi H., Tanaka H., Nakanishi K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. P. 31-39.
19. Geerke D.P., Gunsteren W.F. // Mol. Phys. 2007. V. 105. P. 1861-1881.
20. Götz G., Schneider G.M. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 661-672.
21. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. P. 345-348.
22. Егоров Г.И., Макаров Д.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 45-48;  
Egorov G. I., Makarov D. M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N. 5. P. 45-48 (in Russian).
23. Könecke H.-G., Steinert H., Leibnitz E. // Z. Phys. Chem. 1958. B. 208. P. 147-156.
24. Rehm K., Bittrich H.-J. // Z. Phys. Chem. 1972. B. 251. P. 109-121.
25. Matsumoto Y., Touhara H., Nakanishi K., Watanabe N. // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. P. 801-805.
26. Villamanan M.A., Gonzalez C., van Ness H.C. // J. Chem. Eng. Data 1984. V. 29. P. 427-429.
27. Dohnal V., Roux A.H., Hnyek V. // J Solution Chem. 1994. V. 23. N 8. P. 889-900.
28. Kacht C., Ulbig P., Schulz S.J. // Chem. Thermodyn. 1999. V. 31. P. 1113-1127.
29. Zehioua R., Coquelet Ch., Soo Ch.-B., Richon D., Meniai A.-H. // Thermochim. Acta 2009. V. 495. P. 72-80.
30. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Справочник. Л.: Химия. 1981. 264 с.;  
Belousov V.P., Morachevskiy A.G., Panov M.Yu. Handbook. Khimiya: Leningrad. 1981 264 p. (in Russian).
31. Suard E. // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 234501-2345017.
32. Cordray D.R., Kaplan L.R., Woyciesjes P.M., Kozak T.F. // Fluid Phase Equilib. 1996. V. 117. P. 146-152.

Лаборатория «Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов»

М.Б. Бегиева, Л.Р. Паштова, В.В. Хасанов, Л.Г. Гринева, С.И. Пахомов\*, М.Х. Лигидов

## РЕАКЦИИ СИНТЕЗА И РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-АЛКИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛ-АМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

(Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,

\*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»)

e-mail: bsk@kbsu.ru

*Получены мономеры ряда N-алкил-N,N-диаллиламинов и изучены особенности их радикальной полимеризации в водных и водно-органических растворах. Получены новые полимеры с  $M_w = (14-96) \cdot 10^3$ .*

**Ключевые слова:** радикальная полимеризация, N-алкил-N,N-диаллиламины, поли-N-алкил-N,N-диаллиламины

Интерес исследователей к синтезу полимеров на основе диаллиламина и его производных обусловлен возможностью введения в структуру диаллиламина функциональных групп, создающих условия для их химической модификации. Известно, что незначительные добавки аллиловых и диаллиловых соединений к другим мономерам способствуют получению полимеров, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами, например устойчивостью к абразивному воздействию, хемо-, фото- и термостойкостью [1,2].

В связи с этим целью данной работы являлось исследование особенностей процессов получения высокомолекулярных водорастворимых полимеров с регулируемым кислотно-основным и гидрофильно-гидрофобным балансом на основе мономера, производного диаллиламина, получаемого введением в структуру диаллиламина карбоксильной группы -COOH и N-алкильного заместителя разной длины. В настоящей работе приведены результаты исследований синтеза ряда мономеров производных N-алкил-N,N-диаллиламинов и их радикальной полимеризации в среде растворителей различной природы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N-диаллиламин (ДАА) (Германия, «ч.д.а.») перегоняли над NaOH в токе аргона при  $T_{кип.} = 110$  °C; N,N-диаллил-N-метиламин (ДАМА) получали по известной методике [3] из метиламина и хлористого аллила,  $T_{кип.} = 108-112$  °C,  $n_D^{20} = 1,440$ , выход – 69%; N,N-диаллил-N-бутиламин (ДАБА); N,N-диаллил-N-гептиламин (ДАГА) и N,N-диаллил-N-додециламин (ДАДА) получали следующим образом: диаллиламин (2 моль), соответствующий бромистый алкил (1 моль), изопропиловый спирт (1 моль), обводненные на воздухе гранулы гидроксида натрия (0,03 моль) загружали в

специальную ампулу. После чего реакционную смесь дегазировали на вакуумной установке ( $10^{-3}-10^{-4}$  мм. рт. ст.) и помещали в масляный термостат, где выдерживали при температуре 105–110 °C в течение 7–9 ч. Затем реакционную смесь тщательно промывали водой, и органическую часть экстрагировали эфиром и, удалив эфир, перегоняли под вакуумом. Выход для ДАБА составил 63% от теоретического,  $T_{кип.} = 128-130$  °C (при остаточном давлении 6 мм.рт.ст.), для ДАГА выход равен 63,7%,  $T_{кип.} = 138-140$  °C (6 мм.рт.ст.), и для ДАДА – 62,5 %,  $T_{кип.} = 189-192$  °C (6 мм.рт.ст.) [4].

N,N-диаллиламинокарбоновые кислоты получали алкилированием  $\alpha$ -аминокарбоновой кислоты хлористым аллилом. При охлаждении водно-спиртового раствора  $\alpha$ -аминокарбоновую кислоту превращали в натриевую соль воздействием раствора щелочи. Затем при температуре 0–5 °C прикапывали хлористый аллил в течение 15–30 мин., и поднимали температуру синтеза до 60–75 °C. Реакцию проводили при данной температуре в течение 3–5 ч. Полученная N,N-диаллиламиноэтановая кислота (ДААУК) – мономер светло-желтого цвета, который плавится при  $282 \pm 2$  °C. Выход мономера составил 78 % [5].

Аналогичным способом получена N,N-диаллиламинобутандиовая кислота (ДААБК) – мономер светло-желтого цвета, с температурой плавления  $292 \pm 2$  °C. Выход мономера составляет 75% [6].

Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР,  $^1\text{H}$ -ЯМР синтезированных мономеров регистрировались на спектрометре WP-80 фирмы «Брукер» с рабочей частотой на ядрах  $^{13}\text{C}$  10.115 МГц, при температуре 35–40 °C. В качестве стандарта использовали внешний эталон. Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$ -ЯМР приведены в  $\delta$ -шкале и определялись относительно внешнего стандарта по формуле:

$$\delta_{\text{ТМС}} = \delta + 49,5 \text{ м.д.}$$

Точность измерения химических сдвигов составило  $\pm 0,03$  м.д.

ИК-спектры регистрировались на Specord M-82 в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Тонко измельченный образец полимера смешивали с порошком KBr и прессовали под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина полученного диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95%.

Значения характеристической вязкости поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты были определены вискозиметрическим методом в 0,1н растворе NaCl при 25 °С. Молекулярные массы определяли по формуле Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = 1,12 \cdot 10^{-4} M^{0,82}$$

Коэффициенты K и  $\alpha$  были определены для 1н раствора NaCl при 25 °С [7].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Синтез и исследование реакции радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов*

Исследование процессов радикальной полимеризации диаллильных мономеров, в частности, на основе производных N-алкил-N,N-диаллиламинов представляет научный и практический интерес. Следует также отметить, что в литературе имеется мало данных, посвященных изучению кинетических особенностей полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов и их солей в протонированной форме, которые содержали бы N-алкильные заместители.

Нами был синтезирован ряд N-алкил-N,N-диаллиламинов [8–10] по схеме 1:

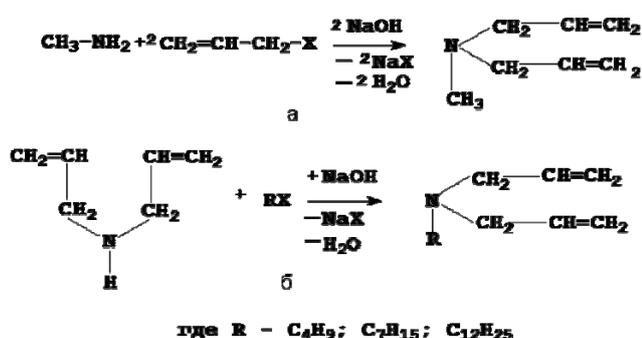


Схема 1  
Scheme 1

Из литературы известно, что третичные амины диаллильной природы в виде свободных оснований не полимеризуются ни в присутствии анионных катализаторов (например, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li в гептане), ни в присутствии катионных катализаторов (например, эфира BF<sub>3</sub>). Они полимеризуются лишь в присутствии радикальных инициаторов с образованием олигомерных продуктов [11]. Это объясняется в основном наличием вырожденной

деградационной передачи цепи на мономер, что осложняет методы их глубокого исследования. Поэтому поиск подходов к синтезу N-алкил-N,N-диаллиламинов, способствующих уменьшению вклада деградационной передачи цепи на мономер, может открыть путь к получению полимеров с заданными практическими свойствами и с высокой молекулярной массой.

С целью уменьшения вклада деградационной передачи цепи на мономер, реакции радикальной полимеризации синтезированных нами аминов проводили в растворах различных минеральных кислот (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) в присутствии термических инициаторов (T=60 °С) и фотохимическим способом (T=20 °С). Термическую полимеризацию ДАМА проводили с использованием различных инициаторов персульфата аммония (ПСА) и динитрил азодиизомасляная кислота (ДАК) с концентрацией инициатора ( $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) при температуре 60 °С, в течении 10–24 ч. Указанным способом не удается получить продукты полимеризации с достаточно высокими значениями молекулярных масс (ММ). Выход полимера во всех случаях не превышал 10%.

Таблица 1

Результаты реакции фотополимеризации ДАМА в зависимости от соотношения амин:кислота при T=20 °С,  $\lambda \geq 360$  нм

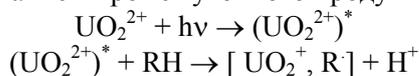
Table 1. Results of photopolymerization reaction of DAMA depending on the ratio of amine: acid at T = 20 °C,  $\lambda \geq 360$  nm

Кислота	Соотношение ДАМА/кислота, моль/моль	Фотоинициатор	T, °C	$[\eta]$ , дл/г, 0.1н NaCl
HCl	1:1	ДДУ	20	0,20
	1:2	ДДУ	20	0,15
	1:1	УП	20	0,10
HNO <sub>3</sub>	1:1	ДДУ	20	0,30
	1:2	ДДУ	20	0,27
	1:1	УП	20	0,21
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:1	ДДУ	20	0,80
	1:2	ДДУ	20	0,82
	1:1	УП	20	0,36
	1:1	ДДУ	0	0,96
	1:1	УП	0	0,44

При проведении фотополимеризации ДАМА ( $\lambda_{\text{обл.}} \geq 360$  нм) в растворах концентрированных кислот в присутствии фотоинициаторов диаквадиацетат уранила (ДДУ) и диаквадипивалат уранила (УП) ( $C_{\text{ин}} = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) были получены растворимые в воде полимеры с достаточно высокими ММ для данного класса соединений. Результаты фотополимеризации приведены в табл. 1, из которой видно, что наиболее высокие значения

ММ полимера получены в случае фотополимеризации ДАМА в растворе орто-фосфорной кислоты. Оказалось, что значения ММ не зависят от соотношения амин/кислота. Значения ММ получаемых продуктов полимеризации, а также выход полимеров выше в случае фотополимеризации ДАМА в среде минеральных кислот, чем в случае полимеризации в присутствии радикальных инициаторов. При этом следует отметить, что в отсутствие иницирующей системы реакции полимеризации ДАМА в кислоте не наблюдается.

Как видно из табл. 1, ДДУ является достаточно эффективной фотоиницирующей системой. Это связано с тем, что соли уранила при поглощении кванта света фотохимически восстанавливаются от  $U^{6+}$  до  $U^{4+}$ . При поглощении света ион уранила переходит в возбужденное состояние с образованием промежуточного продукта  $U^{5+}$ .



Радикальная пара при этом либо гибнет за счет внутриклеточных реакций, либо диссоциирует с выходом в объем радикала R, который инициирует полимеризацию [12]. На скорость фотохимического восстановления иона уранила  $U^{6+}$  до  $U^{4+}$  сильное ингибирующее действие оказывают анионы хлора, слабое ингибирующее действие оказывают нитратные анионы, и не оказывают заметного ингибирующего действия анионы орто-фосфорной кислоты [13]. По всей видимости, указанный механизм способствовал созданию эффективной иницирующей системы, в которой ДАМА способен полимеризоваться с образованием водорастворимого полимера. При этом было замечено, что при фотополимеризации ДАМА в присутствии ДДУ в растворе ортофосфорной кислоты, выделяемые полимеры приобретают светло-зеленую окраску, что является одним из признаков образования комплексов. Для подтверждения предположения о том, что в анализируемой реакционной среде образуются комплексы с участием фотоинициатора ДДУ, методом УФ-спектроскопии были исследованы водные растворы фотоинициатора, взаимодействие водного раствора ДДУ с ортофосфорной кислотой, а также взаимодействие водного раствора ДДУ ( $c=1 \cdot 10^{-6}$  моль/л) с 0,05 молярным N,N-диаллил-N-метилламмоний дигидрофосфат (МГФ).

Максимум спектра поглощения ДДУ находится в области  $\lambda \sim 420$  нм (рис. 1а), при взаимодействии ДДУ с орто-фосфорной кислотой максимум спектра поглощения смещается в область  $\lambda \sim 353$  нм (рис. 1б), а при взаимодействии водного раствора ДДУ с МГФ максимум спектра поглощения смещается в область  $\lambda \sim 320$  нм (рис. 1в).

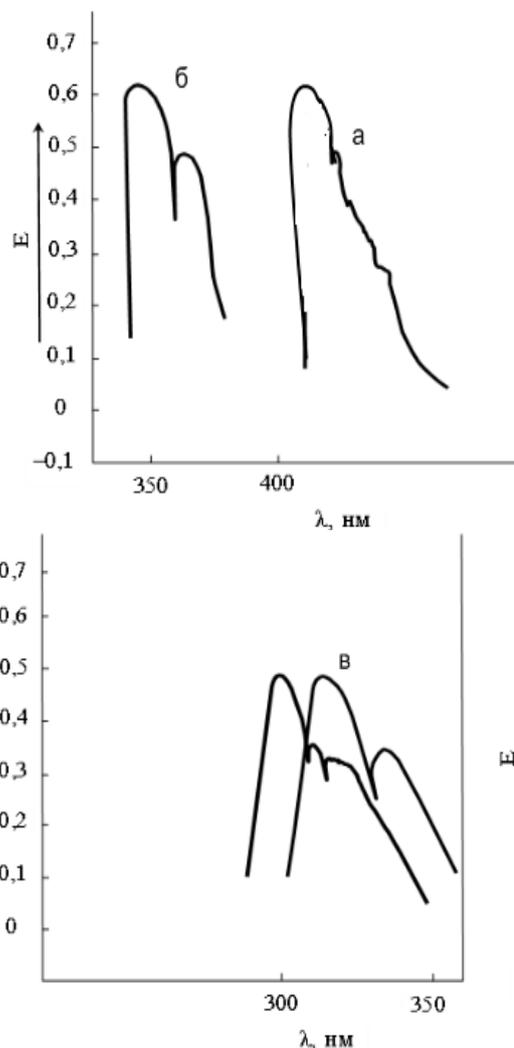


Рис. 1. Спектры УФ в видимой области: а – водного раствора ДДУ; б – водного раствора ДДУ с орто-фосфорной кислотой; в – водного раствора ДДУ с 0.05 М раствором МГФ  
Fig. 1. UV spectra in the visible region: а – an aqueous solution of DDU; б – an aqueous solution of DDU with ortho-phosphoric acid; в – an aqueous solution of DDU with 0.05 M solution of MGF

Смещение максимума спектра поглощения в область коротких волн наблюдается при увеличении концентрации мономера. Реакционный раствор при этом приобретает более интенсивную светло-зеленую окраску, что характерно и для выделяемых нами полимеров. В целом эти данные свидетельствуют об образовании в анализируемой системе комплексов с участием инициатора и молекул мономера.

В этом случае должно происходить изменение скорости бимолекулярного обрыва цепи вследствие локального увеличения вязкости в зоне активных центров в результате отмеченного комплексообразования. Способность ортофосфорной кислоты образовывать комплексы с фотоинициатором, по-видимому, приводит к увеличению времени жизни образующихся макрорадикалов,

что и способствует увеличению ММ полимеров. Таким образом, такое комплексообразование и соответствующее увеличение вязкости в зоне активного центра, а также влияние стерического “экранирования”  $\text{CH}_2$ -группы в молекуле мономера приводят к затруднению актов деградационной передачи цепи на мономер, что способствует получению более высоких значений ММ.

В спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР полимера отсутствуют сигналы при 135,68 м.д. и 117,49 м.д., характерные для двойных связей мономера, и появляются сигналы, соответствующие  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ -группе в области 25–30 м.д. (рис. 2). Это свидетельствует о том, что полимеризация протекает по двойным связям диаллильных групп по циклолинейному механизму. Анализ спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР полимера, представленных на рис. 2 подтверждает образование полимера с циклолинейной структурой.

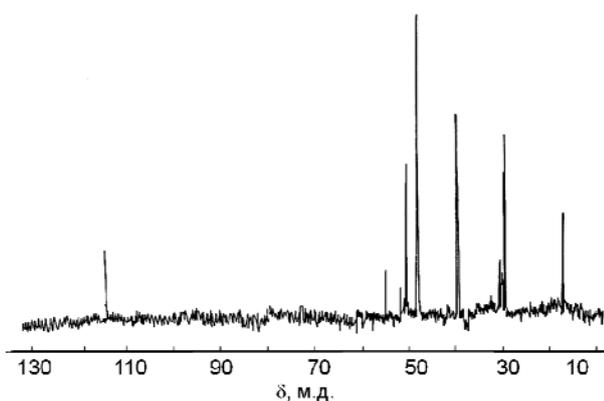


Рис. 2. Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ПМГФ в растворе  $\text{D}_2\text{O}$   
Fig. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR in  $\text{D}_2\text{O}$  solution of PMGF

Таблица 2

Результаты реакции фотополимеризации аминов в ортофосфорной кислоте. Соотношение амин/кислота=1:1(моль/моль),  $[\text{ДДУ}] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\lambda \geq 360$  нм

Table 2. Results of photopolymerization reaction of amines in ortho-phosphoric acid. The ratio of the amine / acid = 1:1 (mol/mol),  $[\text{DDU}] = 4 \cdot 10^{-4}$  mol/l,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\lambda \geq 360$  nm

Амины	$[\eta]$ , дл/г 0.1н NaCl
$\text{N}_2\text{N}$ -диаллил- $\text{N}$ -метиламин	0.80
$\text{N}_2\text{N}$ -диаллил- $\text{N}$ -бутиламин	0.65
$\text{N}_2\text{N}$ -диаллил- $\text{N}$ -гептиламин	0.60
$\text{N}_2\text{N}$ -диаллил- $\text{N}$ -додециламин	0.10*

Примечание: \*значение величины  $[\eta]$  было определено в ТГФ  
Note: \*value of  $[\eta]$  was determined by TGF

Как видно из полученных результатов, при исследовании реакции фотополимеризации ДАМА в различных условиях наиболее высокие ММ были получены при  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\lambda \geq 360$  нм в среде ортофосфорной кислоты (ММ~96 000).

С целью установления влияния длины  $\text{N}$ -алкильного заместителя на процесс фотополимеризации были проведены реакции фотополимеризации полученных ранее  $\text{N}$ -алкил- $\text{N}_2\text{N}$ -диаллил-аминов с различной длиной  $\text{N}$ -алкильного заместителя в одинаковых условиях.

Оказалось, что увеличение длины углеводородного радикала при атоме азота в молекуле диаллиламина приводит к уменьшению значения ММ образующихся полимеров. Результаты фотополимеризации аминов приведены в табл. 2.

Синтез и исследование структуры мономеров  $\text{N}$ ,  $\text{N}$ -диаллиламинокарбоновых кислот. В настоящее время синтезу мономеров диаллильной природы, а также полимеров на их основе уделяется большое внимание ввиду широкого спектра применения водорастворимых ионогенных полимеров, поэтому актуальной является проблема синтеза растворимых полиэлектролитов, которые обладали бы комплексом ценных свойств, в частности амфифильными свойствами.

Наряду с этим в настоящее время наблюдается новый подъем интереса исследователей к химической модификации лекарственных препаратов природными аминокислотами и диаллильными группами, в связи с чем авторами были синтезированы ряд новых мономеров  $\text{N}_2\text{N}$ -диаллиламинокарбоновых кислот: ДААУК и ДААсК (схема 2).

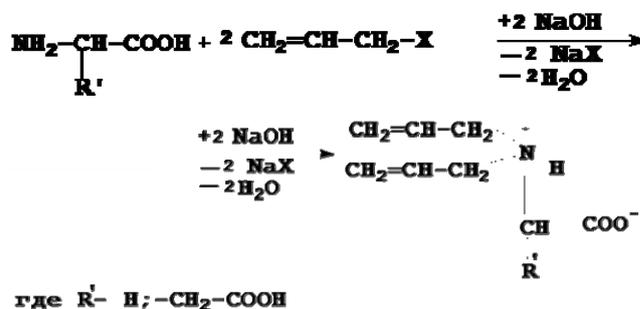
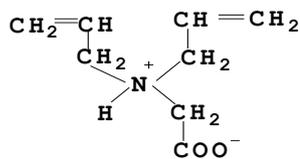
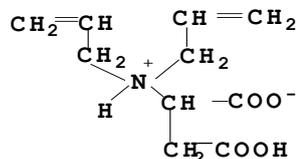


Схема 2  
Scheme 2

Синтез и исследование структуры мономера  $\text{N}$ ,  $\text{N}$ -диаллиламиноэтановой кислоты. Научный интерес к исследованию ДААУК и ДААсК обусловлен тем, что эти мономерные соединения принадлежат к одному классу соединений, являются водорастворимыми мономерами, отличающимися длиной  $\text{N}$ -алкильного заместителя и содержанием карбоксильных групп, а также обладают возможностью создания нового семейства высокомолекулярных полиаминов с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом и кислотно-основными свойствами, широкими возможностями для химической модификации и биологической активностью.

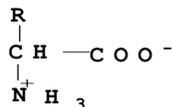


а) N,N-диаллиламиноэтановая кислота

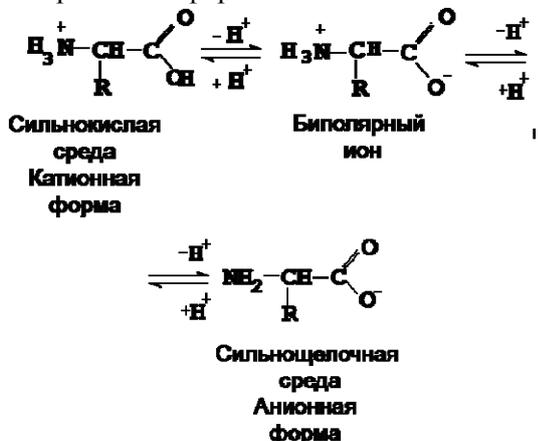


б) N,N-диаллилбутандиовая кислота

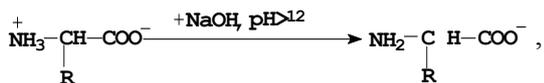
Из литературы известно, что достаточно сложно получать алкилированные α-аминокислоты. В работе [14] показано, что основные и кислые аминокислоты не реагируют с бромистым аллилом и не образуют продукты замещения. Затруднения, связанные с проведением алкилирования α-аминокислот, по-видимому, связаны с тем, что они являются амфотерными (биполярными) соединениями и отвечают общей формуле:



Для алкилирования α-аминокислоты ее необходимо перевести в анионную состояние. В водном растворе в зависимости от pH среды молекула принимает формы:



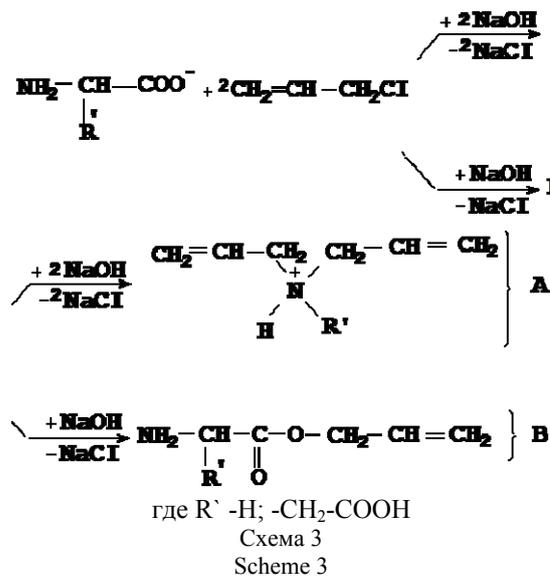
Депротонирование аминокислоты приводит к образованию анионной формы α-аминокислоты:



в которой основные свойства NH<sub>2</sub>-группы усиливаются, в результате чего возможно протекание реакции алкилирования.

Для синтеза N,N-диаллиламинокарбоновых кислот – мономеров диаллильной природы, в молекуле которых содержались бы как положительно, так и отрицательно заряженные функцио-

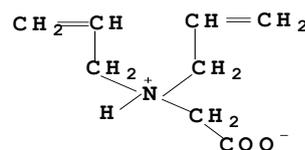
нальные группы, нами проводились реакции алкилирования α-аминокарбоновых кислот хлористым аллилом [5,6] (схема 3).



При алкилировании α-аминокислоты теоретически возможно получение продуктов по схеме (A) – алкилирование по аминогруппе и по схеме (B) – с образованием сложного эфира.

Идентификацию образующегося продукта проводили сравнением полос поглощения характеристических групп ИК спектров. В аминокислоте (рис. 3) присутствуют две функциональные группы -NH<sub>2</sub> и -COO<sup>-</sup>, для которых характерны полосы поглощения в области 3100 – 3400 см<sup>-1</sup> для ассоциированной группы NH<sub>2</sub> и в области 1725 – 1680 см<sup>-1</sup> для карбоксильной группы -COO<sup>-</sup>.

В случае протекания реакции по схеме (A) и получении N,N-диаллил-аминоэтановой кислоты



аналитическим сигналом, служащим подтверждением реакции алкилирования, является присутствие в спектре интенсивного поглощения в области 1620 см<sup>-1</sup>, что характерно для присутствия C=C - группы. Не наблюдается полоса поглощения в области 1750-1735 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об отсутствии сложноэфирной COO<sup>-</sup> группы, и присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1485 см<sup>-1</sup> характерная для деформационных колебаний N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>-группы (рис. 4).

Таким образом, из анализа ИК спектров можно сделать вывод о протекании реакции алкилирования по аминогруппе с получением диаллильного мономера в протонированной форме:

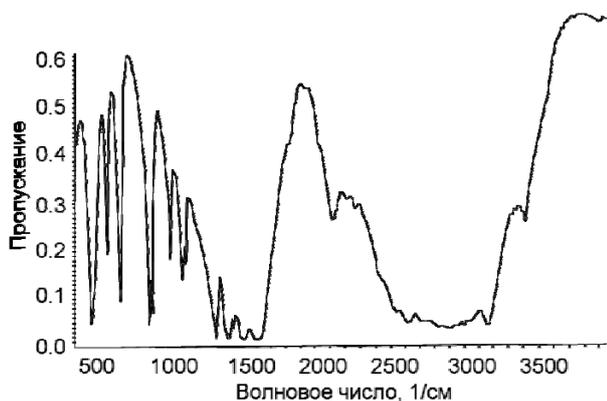


Рис. 3. ИК спектр аминокетановой кислоты  
Fig. 3. IR spectrum of aminoethanoic acid

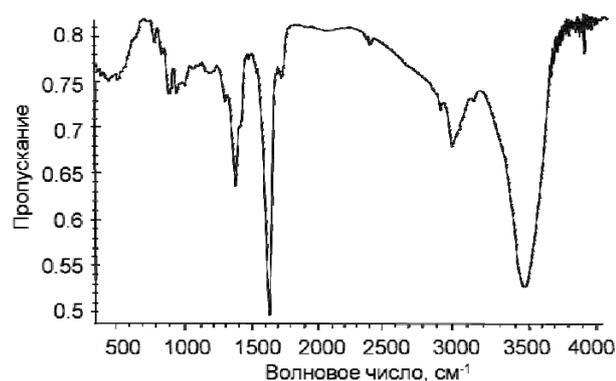


Рис. 4. ИК спектр N,N-диаллиламиноэтановой кислоты  
Fig. 4. IR spectrum of N,N-diallylaminoethanoic acid

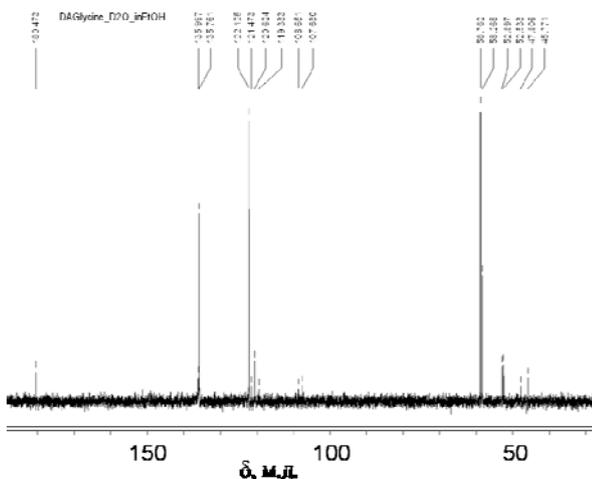


Рис. 5. <sup>13</sup>C ЯМР N,N-диаллиламиноэтановой кислоты  
Fig. 5. <sup>13</sup>C NMR spectrum of N,N-diallylaminoethanoic acid

Структура углеродного скелета синтезированного мономера – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты подтверждена <sup>13</sup>C-ЯМР спектроскопией (рис. 5, 6, табл. 3), данные которой согласуются с результатами ИК-спектроскопии.

Таблица 3

Данные <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии в D<sub>2</sub>O  
Table 3. <sup>13</sup>C NMR spectra in D<sub>2</sub>O

Образец	<sup>6</sup> C или <sup>6'</sup> C	<sup>3</sup> C	<sup>4</sup> C или <sup>4'</sup> C	<sup>1</sup> C	<sup>2</sup> C	<sup>5</sup> C или <sup>5'</sup> C	<sup>7</sup> C или <sup>7'</sup> C
ДААУК	-	58.76	58.27	122.12	135.76	180.47	-

Ниже приведены структуры исходных аминокислот и ожидаемых диаллильных производных (без учета возможного положения протона у азота, а не у карбоксильной группы).

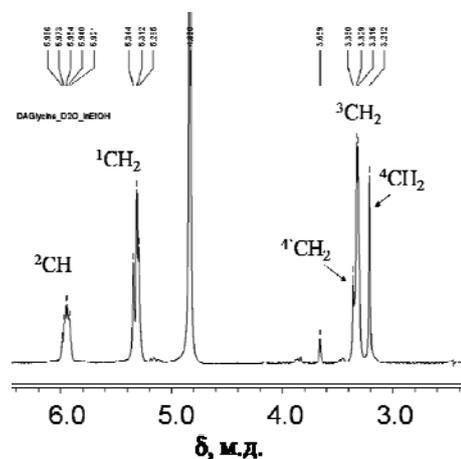
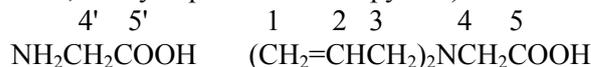


Рис. 6. <sup>1</sup>H ЯМР спектр N,N-диаллиламиноэтановой кислоты  
Fig. 6. <sup>1</sup>H NMR spectrum of N,N-diallylaminoethanoic acid

Синтез и исследование структуры N,N-диаллиласпарагиновой кислоты. Для синтеза ДААК [6] – мономера диаллильной природы, проводили реакцию алкилирования α-аспарагиновой кислоты хлористым аллилом (схема 4).

При алкилировании α-аминокислоты теоретически возможно получение продуктов по схеме (А) – алкилирование по аминогруппе и по схеме (В) – с образованием сложного эфира.

Идентификацию образующегося продукта проводили сравнением полос поглощения характеристических групп ИК спектров. В аминокислоте (рис. 7) присутствуют две функциональные группы –NH<sub>2</sub> и –CH<sub>2</sub>–, для которых характерны полосы поглощения в области 3100–3400 см<sup>-1</sup> для ассоциированной группы NH<sub>2</sub>; и в области 1480–1440 см<sup>-1</sup> для карбоксильной группы –CH<sub>2</sub>–.

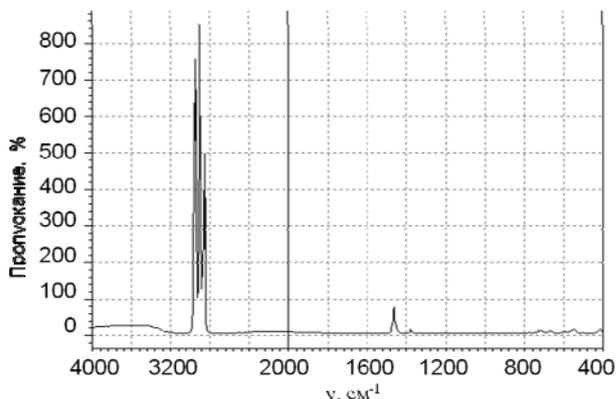
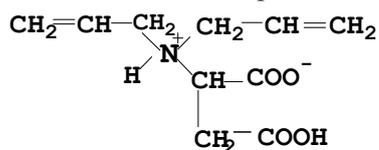


Рис. 7. ИК спектр аспарагиновой кислоты  
Fig. 7. IR spectrum of asparaginic acid

В случае протекания реакции по схеме (А) и получении N,N-диаллиласпарагиновой кислоты



аналитическим сигналом, служащим подтверждением реакции алкилирования, является присутствие в спектре интенсивного поглощения в области 1450–1410 см<sup>-1</sup>, что характерно для присутствия CHR<sub>1</sub>=CH<sub>2</sub> – группы. Не наблюдается полоса поглощения в области 1750–1735 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об отсутствии сложноэфирной –COO– группы, и присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1485 см<sup>-1</sup>, характерная для деформационных колебаний N<sup>+</sup>R<sub>3</sub> – группы (рис. 8).

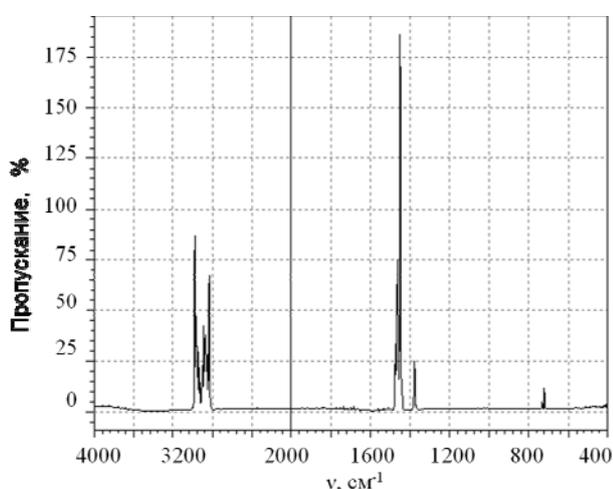


Рис. 8. ИК спектр N,N-диаллиласпарагиновой кислоты  
Fig. 8. IR spectrum of N,N-diallylasparaginoic acid

Таким образом, из анализа ИК спектра можно делать вывод о протекании реакции алкилирования по аминогруппе с получением диаллильного мономера в протонированной форме.

Структура углеродного скелета синтезированного мономера N,N-диаллиласпарагиновой кислоты подтверждена <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопией (рис. 9., табл. 4), данные которой согласуются с результатами ИК-спектроскопии.

Таблица 4

Данные <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии в D<sub>2</sub>O  
Table 4. Data of <sup>1</sup>H NMR spectroscopy in D<sub>2</sub>O

Образец	<sup>6</sup> C или <sup>6</sup> C	<sup>3</sup> C	<sup>4</sup> C или <sup>4</sup> C	<sup>1</sup> C	<sup>2</sup> C	<sup>5</sup> C или <sup>5</sup> C	<sup>7</sup> C или <sup>7</sup> C
ДААсК	2.729	4.176	3.729	5.305	5.945	3.343	-

Основные спектральные характеристики сигналов различных групп протонов исследованного вещества суммированы в табл. 5, а ЯМР спектры мономера представлены на рис. 9.

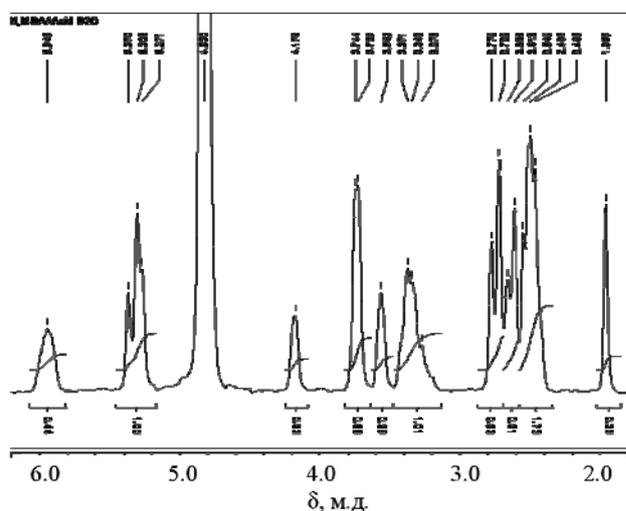


Рис. 9. <sup>1</sup>H ЯМР N,N-диаллиласпарагиновой кислоты  
Fig. 9. <sup>1</sup>H NMR-spectrum of N,N-diallylasparaginoic acid

Исследование реакции полимеризации N,N-диаллиламинокарбоновых кислот. Радикальную полимеризацию N,N-диаллиламинокарбоновых кислот осуществляли в водных растворах в условиях термического иницирования [15–19].

Проведение реакции полимеризации без инициаторов радикального характера показало, что реакция практически не протекает. Результаты полимеризации представлены в табл. 5.

Таблица 5

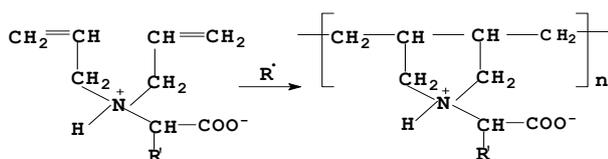
Результаты реакции радикальной полимеризации ДААУК и ДААсК

Table 5. The results of the radical polymerization reaction of DAAUK and DAAcK

Мономер, [M]=2 моль/л	Инициатор [I]=5·10 <sup>-3</sup> моль/л	Среда полимеризации	T, °C	Выход, %	Привед. вязкость (η <sub>привед.</sub> )/дл/г
ДААУК	[ПСА]	Вода	60	56	0,25
	[ПСА]	Вода	75	68,3	0,35
	[ПСА]	Водно-спиртовая	60	45	0,10
	[ПСА]	Водно-спиртовая	75	51	0,12
	[ПБ]	Водно-спиртовая	75	35,5	0,1
ДААсК	[ПСА]	Вода	60	56	0,22
	[ПСА]	Вода	75	78,3	0,25
	[ПСА]	Водно-спиртовая	60	45	0,10
	[ПСА]	Водно-спиртовая	75	61	0,12
	[ПБ]	Водно-спиртовая	75	32,5	0,098

Как видно из табл. 6,7, наиболее высокие значения приведенной вязкости получены в водном растворе в присутствии в качестве инициатора ПСА при температуре 75 °C.

Реакция радикальной полимеризации поли- N,N-диаллиламинокарбоновых кислот протекает по схеме 4:



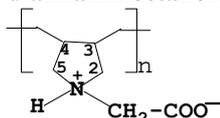
где R' -- H; CH<sub>2</sub> COOH

Схема 4  
Scheme 4

Структура синтезированной поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты установлена на основе <sup>13</sup>C-ЯМР спектра (рис. 10).

Таблица 6

Данные <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии в D<sub>2</sub>O поли- N,N-диаллиламиноэтановой кислоты  
Table 6. Data of <sup>13</sup>C NMR spectroscopy in D<sub>2</sub>O of poly- N, N-diallylaminoethanoic acid



Группа атомов углерода	Сигналы, δ м.д.
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - (3,4) для поли-ДААУК	41.9
<sup>+</sup> N-CH <sub>2</sub> - (2,5)	58.3
-COO <sup>-</sup>	180.47

В качестве аналитических сигналов были выбраны сигналы при атоме азота для поли-N,N-диаллиламинокарбоновых кислот, что согласуется с литературными данными [20-24]. Данные для поли-ДААУК представлены в табл. 6.

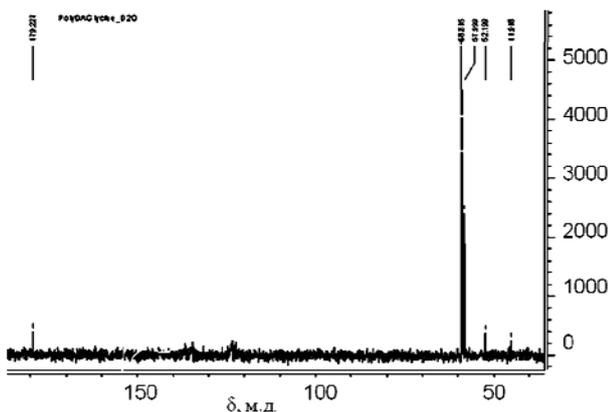


Рис. 10. <sup>13</sup>C ЯМР спектр поли- N,N - диаллиламиноэтановой кислоты

Fig. 10. <sup>13</sup>C NMR spectrum of poly-N,N-diallylaminoethanoic acid

Структура синтезированного полимера N,N-диаллиласпарагиновой кислоты подтверждена <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопией, на спектрах которых отсутствуют полосы поглощения в области 5.945–

5.305 м.д, характерные для аллильных групп, и присутствуют сигналы поглощения в области 4.214–3.453 м.д., характерные для циклического соединения (рис. 11), а также данными элементного анализа.

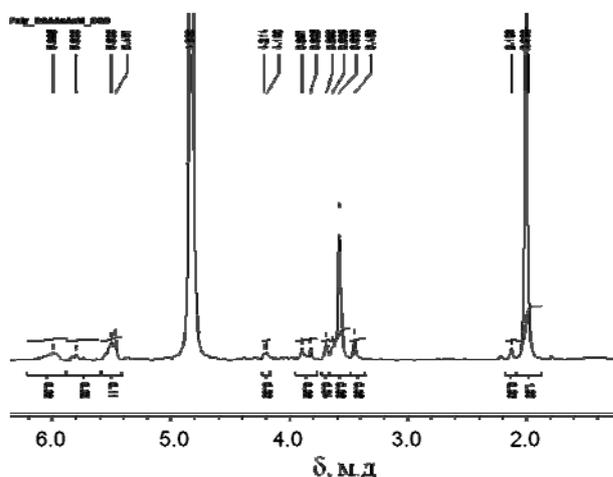


Рис. 11. ЯМР <sup>1</sup>H-спектр поли-N,N-диаллиласпарагиновой кислоты

Fig. 11. <sup>1</sup>H –NMR spectrum of poly-N,N-diallylasparaginoic acid

Таким образом, можно предположить в отличие от ранее исследованных мономеров диаллильной природы, в молекуле N,N-диаллиламинокарбоновой кислоты присутствует –COO<sup>-</sup> группа, которая будет оттягивать на себя электронную плотность, в результате чего α-подвижный атом Н при аллильной группе будет фиксированным, конкурентная способность отрыва подвижного атома водорода уменьшится, за счет чего и вклад деградационной передачи цепи на мономер также уменьшится, тем самым повышая эффективную передачу цепи на мономер.

Полученные результаты открывают возможность создания нового семейства высокомолекулярных полиаминов с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом и кислотно-основными свойствами, обладающих широкими возможностями для химической модификации, а в случае поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты и N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты – обладающих биологической активностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Devlin P.A. Пат. 3057833 (1962). РЖХ. 1964. 8С286.
2. Clampitt В.Н., German D.E., Gaily J.R. Пат. 3057833 (1962). РЖХ. 27,515.1958.
3. Harada S., Arai K. // Makromol.Chem. 1967. В. 107. P 78.
4. Бегиева М.Б. О возможности регулирования реакции радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов. Дис. ... к.х.н. Нальчик. КБГУ. 1997. 136 с.; Begieva M.B. On possibility of control of reaction of radical polymerization of N-alkyl-N,N-diallylamines Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Nalchik. KBSU. 1997. 136 p. (in Russian).

5. **Бегиева М.Б.** Патент РФ №2458045. 2012;  
**Begieva M.B.** RF Patent. №2458045. 2012 (in Russian).
6. **Бегиева М.Б.** Патент РФ №247539. 2013;  
**Begieva M.B.** RF Patent. №247539. 2013 (in Russian).
7. **Нажметдинова Г.Т.** Радиальная полимеризация галогидных солей N,N-диалкил-N,N-диаллиламмония. Дисс... к.х.н. М. ИХХС. АН СССР. 1983. 189 с.;  
**Nazhmetdinova G.T.** The radical polymerization of halogen salts of N-alkyl-N,N-diallylammonium. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M. INKhS RAN. 1983. 189 p. (in Russian).
8. **Murzabekova T.G., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A., Topchiev D.A.** // 2<sup>nd</sup> IUPAC sponsored international symposium Santa-Margherita Ligure 26 – 31 May, 1996. Prep. Book. P.148.
9. **Malkanduev Yu.A., Begieva M.B., Butaeva R.J., Murzabekova T.G., Topchiev D.A.** // 36<sup>th</sup> IUPAC International Symp. on Macromolecules, Seoul. 4-9 august. 1996.
10. **Малкандуев Ю.А., Бегиева М.Б., Мурзабекова Т.Г., Топчиев Д.А.** // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Казань. 2003. С. 258;  
**Malkanduev Yu.A., Begieva M.B., Murzabekova T.G., Topchiev D.A.** // Mendeleev's congress on obshcheiy and prikl. khimii. Brief reports. Kazan. 2003. P. 258 (in Russian).
11. **Островерхов В.Г., Бруновская Л.А., Корниенко А.А.** // Высокомолекул. соедин. 1964. Т. 6. № 5. С. 926-928;  
**Ostroverkhov V.G., Brunovskaya L.A., Kornienko A.A.** // Vysokomolekulyarnye Soed. 1964. V. 6. N 5. P. 926-928 (in Russian).
12. **Сергеева Г.И., Чибисов А.К., Карякин А.В.** // Журн. прикладной спектроскопии. 1973. № 3. С. 419;  
**Sergeeva G.I., Chibisov A.K., Karyakin A.V.** // Zhurn. Prikl. Spekt. 1973. N 3. P. 419 (in Russian).
13. **Рабинович Е., Белфорд Р.** Фотохимия уранила. М.: Атомиздат. 1960. 168 с.;  
**Rabinovich E., Belford R.** Photochemistry of uranyl. M.: Atomizdat. 1960. 168 p. (in Russian).
14. **Канао С., Сакаери Я.** «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Phrmas. Soc. Japan» 1966. 86. №1161105-1108. РЖХ. 23Ж670. 1967.
15. **Бегиева М.Б.** Патент РФ №2439086. 2012;  
**Begieva M.B.** RF Patent N №2439086. 2012. (in Russian).
16. **Бегиева М.Б., Хараев А.М., Альмова А.А., Малкандуев Ю.А.** // Изв. вузов. Северо-Кавказ. регион. Естеств. науки. 2012. № 3. С. 53–58;  
**Begieva M.B., Kharaev A.M., Almova A.A., Malkanduev Yu. A.** // Izv. Vysh. Uchebn. Zav. Severo-Kavkaz. Region. Estestv. Nauki. 2012. N 3. P. 53–58 (in Russian).
17. **Бегиева М.Б.** Патент (РФ) № 2476450. 2013;  
**Begieva M.B.** RF Patent № 2476450. 2013 (in Russian).
18. **Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А.** // Изв. вузов Сев.-Кавказ. регион. Естеств. науки. 2012. № 5. С. 53-58;  
**Begieva M.B., Kharaev A.M., Malkanduev Yu.A.** // Izv. Vysh. Uchebn. Zav. Severo-Kavkaz. Region. Estestv. Nauki. 2012. N 5. P. 53–58 (in Russian).
19. **Бегиева М.Б.** // Изв. Кабардино-Балкарск. гос. ун-та. 2013. Т. III. № 5. С. 47–52;  
**Begieva M.B.** // Izv. Kabardino-Balkarsk. Gos. Un-ta. 2013. V. III. N 5. C. 47–52 (in Russian).
20. **Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т., Крапивин А.М., Шрейдер В.А., Кабанов В.А.** // Высокомолекул. соединения. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 473;  
**Topchiev D.A., Nazhmetdinova G.T., Krapivin A.M., Shreyder V.A., Kabanov V.A.** // Vysokomolek. Soedineniya. A. 1982. V. 24. N 6. P. 473 (in Russian).
21. **Hoover M.F.** // J. Macromol. Sci.-Chem. A 4(6). 1970. P. 1293–1300.
22. **Gibbs W.E., Barton J.M.** // Jn: Vinil Polymerization. Ed. Ham. G.E. 1967. Т. 1. V. 1. P. 59–138.
23. **Lancaster L.E., Bassei L., Panzer H.P.** // J. Polym. Sci. 1976. V. 14. P. 549–554.
24. **Ottenbrite R.M. and Shillady.** // Ed: E.J. Goethais. Oxford. 1980. P. 143–153.

В.Г. Соломоник, А.Н. Смирнов, Е.В. Старостин

## НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛ ДИГАЛОГЕНИДОВ ИТТЕРБИЯ

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

*Методом связанных кластеров CCSD(T) в широких базисах с учетом остовно-валентной корреляции и с экстраполяцией к пределу полного базисного набора исследованы свойства молекул  $YbX_2$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ): равновесные геометрические параметры, частоты колебаний, интенсивности в инфракрасном спектре, электрические дипольные моменты и термодимические характеристики. Найдено, что молекулы  $YbX_2$  имеют нелинейную ( $C_{2v}$ ) равновесную конфигурацию ядер. Малая высота энергетического барьера на пути внутримолекулярной перегруппировки  $C_{2v} \rightarrow D_{\infty h} \rightarrow C_{2v}$  свидетельствует о структурной нежесткости молекул  $YbBr_2$  и  $YbI_2$ . Показано, что заметное влияние на энергию атомизации молекулы  $YbI_2$  оказывает спин-орбитальное взаимодействие второго порядка.*

**Ключевые слова:** метод связанных кластеров, остовно-валентная корреляция, полный базисный набор, дигалогениды иттербия, энергия атомизации, частоты колебаний, ИК интенсивности, спин-орбитальное взаимодействие второго порядка

## ВВЕДЕНИЕ

Молекулы  $YbX_2$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ) являются представителями стабильных соединений двухвалентных лантаноидов. Эти соединения находят применение в качестве катализаторов, полупроводников и восстановителей [1].

Строение и спектры молекул  $YbX_2$  были изучены ранее как экспериментальными, так и теоретическими методами. Результаты опытов [2] по отклонению молекулярных пучков дифторида иттербия в неоднородном электрическом поле свидетельствуют о нелинейном строении молекулы  $YbF_2$ . Инфракрасные (ИК) спектры молекул  $YbF_2$  и  $YbCl_2$  исследованы с применением техники матричной изоляции (МИ) в работах [3–6]. Были определены частоты валентных колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$  этих молекул. На основании результатов измерений относительных ИК интенсивностей  $A_3:A_1$  и изотопических сдвигов частот колебаний были сделаны оценки величины равновесного валентного угла в молекулах  $YbF_2$ :  $\phi_e(F-Yb-F) = 140^\circ$  [3] и  $YbCl_2$ :  $\phi_e(Cl-Yb-Cl) = 140 \pm 15^\circ$  [3],  $126 \pm 5^\circ$  [6].

Равновесные геометрические параметры и энергии атомизации молекул  $YbX_2$  были найдены теоретическими методами в работах [7–9], однако достаточно высокий уровень теории был использован лишь для молекулы  $YbF_2$  [9]. Остальные дигалогениды иттербия были изучены либо без учета электронной корреляции [7], либо с применением небольших базисных наборов и псевдопотенциалов, включающих в остов валентные  $f$ -электроны атома иттербия [8].

В данной работе геометрические параметры, колебательные спектры и термодимические характеристики молекул  $YbX_2$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) впервые изучены в высоких теоретических приближениях.

## ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

В работе использованы программа MOLPRO [10] и метод связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений и с поправкой на трехкратные возбуждения CCSD(T). В этом методе исходной конфигурацией служил хартри-фоковский детерминант, полученный для систем с закрытыми электронными оболочками (для молекул  $YbX_2$  и атома Yb) методом Хартри-Фока (HF), а для атомов галогенов – ограниченным методом Хартри-Фока для открытых оболочек (ROHF) с усреднением орбиталей вырожденных состояний. При вычислении энергий атомизации влияние спин-орбитального (SO) взаимодействия на энергию атома галогена было учтено по экспериментальным данным о тонкой структуре атомных спектров [11] с применением формулы (1) [12]:

$$\Delta E_{SO} = -\frac{\sum_J (2J+1)E_J}{\sum_J (2J+1)}, \quad (1)$$

где  $\Delta E_{SO}$  – понижение энергии основного терма атома за счет SO взаимодействия.

При построении возбужденных конфигураций методом CCSD(T) были учтены возбуждения электронов с валентных орбиталей атома Yb ( $5s, 5p, 4f, 6s$ ) и атомов галогенов ( $ns$  и  $np, n = 2, 3$ ,

4, 5 для F, Cl, Br, I, соотв.), а также с наружной  $nd$  оболочки, входящей в остов атомов Br ( $n = 3$ ) и I ( $n = 4$ ). Важность учета корреляции электронов внешней части остова для достаточно точного описания свойств молекул, содержащих атомы Br и I, была отмечена, например, в работе [13].

Скалярные релятивистские эффекты были учтены при помощи гамильтониана Дугласа-Кролла-Гесса (DKH или DK) [14, 15] третьего порядка.

Влияние спин-орбитального взаимодействия второго порядка на свойства молекул учтено методом HF и по теории возмущений Мёллера-Плессе второго порядка (MP2). Вычисления проведены по программе DIRAC [16] с использованием четырехкомпонентного (4c) релятивистского гамильтониана Дирака-Кулона (DC).

Для атома Yb использованы базисные наборы Sapporo-DKH3-nZP-2012 [17] в сочетании с базисами aug-cc-pVnZ-DK [18–21] для F и Cl и aug-cc-pwCVnZ-DK [22–24] для Br и I ( $n = T, Q$ ). Эти базисные наборы далее обозначены как TZ и QZ. В некоторых расчетах было использовано сочетание базиса Sapporo-DKH3-QZP-2012 для Yb с базисами DKH3-Gen-TK+NOSeC-V-QZP [25–27] для F и Cl и Sapporo-DKH3-QZP-2012 [28] для Br и I. Такие базисы мы обозначаем сокращением Sap-QZ.

Экстраполяция энергий молекулы к пределу полного базисного набора (CBS) была проведена по формуле (2) [29]:

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

где  $n$  – главное число базиса ( $n = 3$  и  $4$  для TZ и QZ, соответственно).

В релятивистских вычислениях по программе DIRAC были использованы несжатые наборы примитивных гауссовых функций Дайалла [30, 31]:  $24s19p13d9f2g$  для Yb,  $16s12p8d1f$  для Br,  $22s16p12d1f$  для I, и несжатые наборы примитивных функций из базисов aug-cc-pVDZ для F и Cl [18–20]. В расчетах с применением эффективных потенциалов атомных остовов был использован релятивистский остовный потенциал (RECP) атома Yb [32], включающий в остов 28 электронов. Для атомов галогенов были применены  $n$ -электронные RECP Кристиансена [33] ( $n = 2, 10$  для F, Cl) и Дольга с соотр. [34,35] ( $n=10, 28$  для Br, I). В RECP-расчетах для атома Yb были использованы расконтрактированные базисные наборы ( $14s13p10d8f6g$ ) Цао и Дольга [36], дополненные функцией  $h$ -типа с величиной экспоненты 3.993. Для атомов F и Cl использованы базисы, полученные путем разгруппировки базисных наборов aug-cc-pVQZ [18–20] и удалением из них функций с наибольшими значениями экспонент, описываю-

щих остовные оболочки атомов: пяти  $s$  функций для F, девяти  $s$  функций и четырех  $p$  функций для Cl. Для атомов Br и I были использованы расконтрактированные базисы aug-cc-pVQZ-PP [34, 35].

Величины электрических дипольных моментов молекул были вычислены в приближении CCSD(T)/Sap-QZ из производных энергии по напряженности электрического поля, найденных методом конечных разностей.

Частоты колебаний  $\omega_i$  и интенсивности колебательных переходов в ИК спектре  $A_i$  были вычислены в гармоническом приближении. Необходимые при таком вычислении квадратичные силовые постоянные и первые производные дипольного момента молекулы по колебательным координатам симметрии были найдены путем аппроксимации поверхности потенциальной энергии и поверхности дипольного момента молекулы в области минимума потенциала полиномами по степеням колебательных координат симметрии. Численная неточность получаемых таким образом частот колебаний не превышает  $0.1 \text{ см}^{-1}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наши расчеты показали, что основным электронным состоянием молекул дигалогенидов иттербия является состояние с закрытой оболочкой симметрии  $^1\Sigma_g^+$  при линейной  $D_{\infty h}$  и  $^1A_1$  при изогнутой  $C_{2v}$  конфигурациях ядер. Результаты вычислений свидетельствуют о высокой полярности связей металл – галоген в молекулах  $YbX_2$ , позволяя применить для описания их электронного строения упрощенную схему  $Yb^{2+}(X^-)_2$ . Основное электронное состояние молекул  $YbX_2$  соответствует валентному состоянию  $4f^{14}6s^0$  иона  $Yb^{2+}$  в молекуле.

Как известно, построение возбужденных конфигураций в методе CCSD(T) проводится путем возбуждения электронов из одной единственной электронной конфигурации, называемой исходной конфигурацией. Точность описания этим методом свойств молекулы зависит от того, в какой степени эта исходная конфигурация доминирует в волновой функции этой молекулы. В качестве критериев «одноисходности» электронной волновой функции в литературе обычно применяют величины  $T_1$  [37] и  $D_1$  [38], зависящие от коэффициентов при возбужденных конфигурациях в волновой функции, получаемой методом CCSD. Еще одним критерием нередко служит величина  $\%TAE = \{(TAE_{CCSD(T)} - TAE_{CCSD})/TAE_{CCSD(T)}\} \cdot 100\%$ , где  $TAE_M$  – энергия атомизации молекулы, вычисленная в приближении M [39]. Пороговые значения критериев, позволяющие с уверенностью применять одноисходный метод связанных кла-

стеров для молекул соединений переходных металлов, были установлены в работе [40]:  $T_1 < 0.05$ ,  $D_1 < 0.15$  и  $|\%TAE| < 10$ . Проверка выполнения этих условий позволяет априори оценить возможность достаточно точного описания свойств молекулы методом CCSD(T). Есть основания полагать, что такие же критерии применимы и к соединениям лантаноидов. Наши расчеты показали, что для молекул  $YbX_2$  эти условия соблюдены. Вычисленные (в базе Sap-QZ) величины  $T_1$ ,  $D_1$  и  $|\%TAE|$  (табл. 1) не превышают 0.03, 0.12 и 2, соотв. Отсюда следует, что конфигурация, служащая исходной в методе CCSD(T), доминирует (имеет достаточно высокий вес) в электронной волновой функции молекул  $YbX_2$ .

Таблица 1

Критерии одноисходного характера волновой функции молекул  $YbX_2$

Table 1. Single-reference diagnostics of the wave function of  $YbX_2$  molecules

	$YbF_2$	$YbCl_2$	$YbBr_2$	$YbI_2$
$T_1$	0.027	0.017	0.014	0.014
$D_1$	0.117	0.057	0.049	0.041
%TAE	1.3	1.0	1.1	1.4

Вычисленные свойства молекул дигалогенидов иттербия приведены в табл. 2 и 3. Величина  $h$  представляет собой энергетический барьер при деформации молекулы с прохождением через линейную структуру ( $C_{2v} \rightarrow D_{\infty h} \rightarrow C_{2v}$ ):  $h = E(D_{\infty h}) - E_{\min}(C_{2v})$ .

Таблица 2

Рассчитанные методом CCSD(T) равновесные межъядерные расстояния  $r_e(Yb-X)$ , Å, валентные углы  $\phi_e(X-Yb-X)$ , град., барьеры изгиба  $h$ , см<sup>-1</sup>, и энергии атомизации,  $\Delta_{at}E$ , кДж/моль, молекул  $YbX_2$

Table 2. The CCSD(T) molecular properties of  $YbX_2$ : bond length  $r_e(Yb-X)$ , Å, bond angle  $\phi_e(X-Yb-X)$ , deg., barrier to linearity  $h$ , cm<sup>-1</sup>, and atomization energies,  $\Delta_{at}E$ , kJ·mol<sup>-1</sup>

	Базис	$r_e$	$\phi_e$	$h$	$\Delta_{at}E$
$YbF_2$	TZ	2.067	124.8	1263	1022.4
	QZ	2.053	122.9	1455	1033.7
	CBS	2.044	121.8	1587	1040.5
$YbCl_2$	TZ	2.514	139.3	269	798.0
	QZ	2.505	138.9	264	813.2
	CBS	2.499	138.6	261	822.0
$YbBr_2$	TZ	2.661	144.9	146	688.1
	QZ	2.651	145.0	123	703.5
	CBS	2.645	145.0	110	712.5
$YbI_2$	TZ	2.882	153.5	42	545.9
	QZ	2.873	157.8	17	562.9
	CBS	2.869	161.8	7	572.9

Теоретические величины равновесных геометрических параметров и энергий атомизации

молекул  $YbX_2$  (табл. 2) плавно сходятся к пределу CBS по мере расширения базисного набора. Величины дипольных моментов (табл. 3) закономерно убывают в ряду дигалогенидов иттербия от дифторида к диодиду, что обусловлено увеличением равновесного валентного угла и уменьшением полярности связей  $Yb-X$  в этом ряду молекул.

Таблица 3

Вычисленные в приближении CCSD(T)/Sap-QZ частоты колебаний  $\omega_i$ , см<sup>-1</sup>, ИК интенсивности  $A_i$ , км/моль, и дипольные моменты  $\mu_e$ , Дб, молекул  $YbX_2$

Table 3. The CCSD(T)/Sap-QZ vibrational frequencies  $\omega_i$ , cm<sup>-1</sup>, IR intensities  $A_i$ , km·mol<sup>-1</sup>, and dipole moments  $\mu_e$ , D, of  $YbX_2$  molecules

	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\mu_e$
$YbF_2$	517	99	490	24	32	175	6.52
$YbCl_2$	290	39	307	9	21	100	5.20
$YbBr_2$	184	23	221	4	12	58	4.47
$YbI_2$	128	12	181	1	9	47	2.69

Сравнение полученных нами молекулярных параметров с данными предыдущих теоретических работ [8, 9] показывает, что неэмпирические вычисления [8, 9] с применением псевдопотенциала (PP) атомного остова, включающего в остова иттербия валентные  $4f$  электроны, приводят к очень большим ошибкам в вычисляемых свойствах молекулы. Согласуются с результатами наших расчетов лишь вычисления с потенциалом PP+CPP (выполнены в работе [9] для молекулы  $YbF_2$ ). Следовательно, достижение достаточно высокой точности теоретических предсказаний молекулярных параметров соединений лантаноидов с использованием PP атома Ln, включающего в себя  $4f$  электроны, не возможно без учета поляризации атомного остова (CPP).

Термохимические характеристики молекул  $YbX_2$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) представлены в табл. 4. Энтальпия образования  $\Delta_f H^\circ_{298}$  молекул была получена нами из энергии атомизации, вычисленной методом CCSD(T)/CBS, с использованием величин  $\Delta_f H^\circ_{298}(Yb, \text{газ}) = 152.3$  кДж/моль [44],  $(H_{298} - H_0)(Yb, \text{газ}) = 6.197$  кДж/моль [44],  $\Delta_f H^\circ_{298}(X, \text{газ}) = 78.91, 121.302, 111.86, 106.762$  кДж/моль и  $(H_{298} - H_0)(X, \text{газ}) = 6.518, 6.272, 6.197, 6.197$  кДж/моль [45] ( $X = F, Cl, Br, I$ , соотв.). Температурный вклад в энтальпию  $H_{298} - H_0 = 13.014, 14.386, 15.187, 15.669$  кДж/моль и нулевую энергию колебаний ZPE = 6.6, 3.8, 2.6, 1.9 кДж/моль молекул  $YbX_2$  ( $X = F, Cl, Br, I$ , соотв.) мы рассчитали в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» с использованием молекулярных констант, найденных методом CCSD(T)/Sap-QZ. Предсказанные теорией термохимические характеристики молекул согласуются с величинами, полученными

методом высокотемпературной масс-спектрометрии, в пределах погрешности измерений [41–43].

Таблица 4

Рассчитанные методом CCSD(T)/CBS и экспериментальные термодинамические характеристики, кДж/моль, молекул  $\text{YbX}_2$

Table 4. The calculated CCSD(T)/CBS and experimental thermochemical properties of  $\text{YbX}_2$  molecules,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

		$\Delta_{\text{at}}E$	$\Delta_{\text{at}}H^{\circ}_0$	$\Delta_{\text{at}}H^{\circ}_{298}$	$-\Delta_{\text{f}}H^{\circ}_{298}$
$\text{YbF}_2$	Расчет	1040.5	1033.9	1040.1	730.0
$\text{YbCl}_2$	Расчет	822.0	818.2	822.5	427.6
	Опыт [41]			$820\pm 6^a$	$425\pm 6^a$
$\text{YbBr}_2$	Расчет	712.5	709.9	713.3	337.3
	Опыт [42]	$700\pm 13$			
$\text{YbI}_2$	Расчет	572.9	571.0	573.9	208.1
	Опыт [43]	$571\pm 12$			

Примечание: <sup>a</sup> Величина найдена по измеренной в [41] энтальпии сублимации  $\Delta_{\text{s}}H^{\circ}_{298}(\text{YbCl}_2, \text{кр}) = 356\pm 6$  кДж/моль и измеренной в [46] энтальпии образования  $\Delta_{\text{f}}H^{\circ}_{298}(\text{YbCl}_2, \text{кр}) = -780.8\pm 1.5$  кДж/моль кристаллического  $\text{YbCl}_2$

Note: <sup>a</sup> The value is obtained using the enthalpy of sublimation ( $\Delta_{\text{s}}H^{\circ}_{298}(\text{YbCl}_2, \text{s}) = 356\pm 6$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) from Ref. 41 and the enthalpy of formation ( $\Delta_{\text{f}}H^{\circ}_{298}(\text{YbCl}_2, \text{s}) = -780.8\pm 1.5$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) of crystalline ytterbium dichloride measured in Ref. 46

Вычисленные частоты валентных колебаний молекул (табл. 3) хорошо согласуются с волновыми числами фундаментальных колебательных переходов, наблюдаемых в ИК спектрах молекул  $\text{YbF}_2$  и  $\text{YbCl}_2$ , изолированных в аргоновой матрице ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_1 = 476$ ,  $\nu_3 = 462$  [3] ( $\text{YbF}_2$ );  $\nu_1 = 287.2$ ,  $\nu_3 = 296.5$  [6] ( $\text{YbCl}_2$ ). Различие между измеренными величинами  $\nu_i$  и вычисленными нами частотами гармонических колебаний  $\omega_i$  вызвано, во-первых, ангармоничностью колебаний молекул, и, во-вторых, матричными эффектами, приводящими к отличию частот колебаний молекулы в матрице от частот колебаний свободной молекулы. Поскольку поправки на ангармоничность  $\omega_i - \nu_i$  к частотам валентных колебаний ( $i = 1, 3$ ) молекул  $\text{YbX}_2$  невелики (по нашей оценке – не более нескольких единиц  $\text{cm}^{-1}$ ), главной причиной расхождения результатов теоретических предсказаний и опыта здесь являются матричные эффекты. Влияние матрицы на молекулу  $\text{YbX}_2$  тем заметнее, чем больше полярность связей  $\text{Yb}-\text{X}$ . По-видимому, именно по этой причине для  $\text{YbF}_2$  гораздо сильнее, чем для  $\text{YbCl}_2$ , вычисленные частоты колебаний свободной молекулы отличаются от наблюдаемых частот колебаний молекулы в матрице. Следует отметить очень хорошее согласие теоретических и наблюдаемых [6] изотопических сдвигов в колебательном спектре молекулы  $\text{YbCl}_2$  (табл. 5).

Таблица 5

Рассчитанные в приближении CCSD(T)/Sap-QZ и наблюдаемые [6] частоты валентных колебаний и изотопические сдвиги,  $\text{cm}^{-1}$ , молекулы  $\text{YbCl}_2$   
Table 5. The CCSD(T)/Sap-QZ calculated vs. experimental (Ref. 6) bond-stretching vibrational frequencies and isotopic shifts,  $\text{cm}^{-1}$ , of  $\text{YbCl}_2$

	$\nu_1$		$\nu_3$	
	расчет	опыт	расчет	опыт
$\text{Yb}^{35}\text{Cl}_2$	290.2	287.2	306.7	296.5
$\text{Yb}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	285.8	282.7	304.3	294.4
$\text{Yb}^{37}\text{Cl}_2$	282.7	279.8	300.6	290.3
$\nu_1(\text{Yb}^{35}\text{Cl}_2) - \nu_1(\text{Yb}^{37}\text{Cl}_2)$	7.5	7.4	6.1	6.2
$\nu_1(\text{Yb}^{35}\text{Cl}_2) - \nu_1(\text{Yb}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})$	4.4	4.5	2.4	2.1
$\nu_1(\text{Yb}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}) - \nu_1(\text{Yb}^{37}\text{Cl}_2)$	3.1	2.9	3.7	4.1

Близость частоты деформационного колебания молекулы  $\text{YbI}_2$ , вычисленной в гармоническом приближении, к величине энергетического барьера деформации свидетельствует о структурной нежесткости этой молекулы.

Как известно, эффекты SO взаимодействия наиболее заметны в молекулах с открытой электронной оболочкой. При теоретическом рассмотрении молекул с закрытыми электронными оболочками эти эффекты проявляются лишь во втором порядке теории возмущений и становятся заметными, как правило, лишь для молекул, построенных из атомов тяжелых элементов. Влияние SO взаимодействия второго порядка на молекулярные параметры соединений лантаноидов до сих пор не было изучено. Чтобы выяснить, каков вклад SO взаимодействия в такие характеристики многоатомных (с числом атомов более двух) молекул соединений лантаноидов, как равновесные геометрические параметры и частоты нормальных колебаний, мы провели релятивистские расчеты для дигалогенидов иттербия как с учетом, так и без учета SO взаимодействия. Различия в величинах вычисленных таким образом молекулярных параметров указаны в табл. 6. Видно, что вклад SO взаимодействия в величины  $r_e(\text{Yb}-\text{X})$  и  $\omega_1$  не является пренебрежимо малым, составляя  $0.0014-0.0024$  Å для  $r_e$  и  $-0.3$   $\text{cm}^{-1} \div +0.4$   $\text{cm}^{-1}$  для  $\omega_1$ . Вклад SO взаимодействия в энергию атомизации молекул  $\text{YbF}_2$  и  $\text{YbCl}_2$  незначителен, тогда как у дибромида и диiodида иттербия этот вклад более заметен, достигая пяти кДж/моль у  $\text{YbI}_2$ . Следовательно, при проведении квантово-химических предсказаний термодинамических характеристик соединений лантаноидов с элементами 4-го и последующих периодов периодической системы учитывать SO взаимодействие следует даже в тех случаях, когда исследуемые молекулы обладают закрытыми электронными оболочками.

Таблица 6

Влияние спин-орбитального взаимодействия на равновесное межъядерное расстояние  $\Delta r_e$ , Å, частоту колебания  $\Delta\omega_1$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , и энергию атомизации  $\Delta TAE$ , кДж/моль, молекул  $\text{YbX}_2$ . Величины  $r_e$  и  $\omega_1$  вычислены методом 4c-DC-MP2, а  $\Delta TAE$  – методом 4c-DC-HF

**Table 6. Spin-orbit coupling effects on the bond length,  $\Delta r_e$ , Å, vibrational frequency,  $\Delta\omega_1$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , and atomization energy  $\Delta TAE$ ,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , of  $\text{YbX}_2$  molecules. The  $\Delta r_e$  and  $\Delta\omega_1$  values are from the 4c-DC-MP2, and  $\Delta TAE$  from the 4c-DC-HF calculation**

	$\text{YbF}_2$	$\text{YbCl}_2$	$\text{YbBr}_2$	$\text{YbI}_2$
$\Delta r_e$	-0.0017	-0.0023	-0.0024	-0.0014
$\Delta\omega_1$	0.4	0.3	0.1	-0.3
$\Delta TAE$	0.0	-0.1	1.1	4.8

## ВЫВОДЫ

Впервые на высоком уровне теории изучены свойства молекул  $\text{YbX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Найдено, что равновесная ядерная конфигурация всех рассмотренных молекул имеет симметрию  $C_{2v}$ . Показана способность метода связанных кластеров CCSD(T), сочетаемого с процедурой экстраполяции к пределу полного базисного набора, с очень высокой точностью предсказывать строение, спектроскопические и термодинамические свойства молекул галогенидов лантаноидов. Результаты вычислений прекрасно согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Работа выполнена в Лаборатории квантовой химии НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-01051). Часть работы выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 1800).

## ЛИТЕРАТУРА

- Rogers E., Dorenbos P., Kolk E. // *New Journal of Physics*. 2011. V. 13. 093038.
- Kaiser E.W., Falconer W.E., Klempner W. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. P. 5392.
- DeKock C.W., Wesley R.D., Radtke D.D. // *High Temp. Sci.* 1972. V. 4. P. 41.
- Локтюшина Н.С., Осин С.Б., Мальцев А.А. // *Журн. неорг. химии*. 1983. Т. 28. С. 2436; Loktyushina N.S., Osin S.B., Maltsev A.A. // *Zh. Neorg. Khim.* 1983. V. 28. P. 2436 (in Russian).
- Локтюшина Н.С., Осин С.Б., Мальцев А.А. // *Журн. неорг. химии*. 1984. Т. 29. С. 1718; Loktyushina N.S., Osin S.B., Maltsev A.A. // *Zh. Neorg. Khim.* 1984. V. 29. P. 1718 (in Russian).
- Beattie I.R., Ogden J.S., Wyatt R.S. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983. P. 2343.
- DeKock R.L., Peterson M.A., Timmer L.K., Baerends E.J., Vernooijs P. // *Polyhedron*. 1990. V. 9. P. 1919.
- Dolg M., Stoll H., Preuß H. // *J. Mol. Struct: THEOCHEM*. 1991. V. 235. P. 67.
- Hülse M., Dolg M., Link P., Ruschewitz U. // *Theor. Chem. Acc.* 2011. V. 129. P. 367.
- <http://www.molpro.net>.
- <http://physics.nist.gov/asd>.
- Peterson K.A., Feller D., Dixon D.A. // *Theor. Chem. Acc.* 2012. V. 131. P. 1079.
- Peterson K.A., Yousaf K.E. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. 174116.
- Douglas M., Kroll N.M. // *Ann. Phys.* 1974. V. 82. P. 89.
- Hess B.A. // *Phys. Rev. A*. 1986. V. 33. P. 3742.
- <http://www.diracprogram.org>.
- Sekiya M., Noro T., Koga T., Shimazaki T. // *Theor. Chem. Acc.* 2012. V. 131. P. 1247.
- Dunning T.H. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 1007.
- Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 6796.
- Woon D.E., Dunning T.H. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 1358.
- De Jong W.A., Harrison R.J., Dixon D.A. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. P. 48.
- Wilson A.K., Woon D.E., Peterson K.A., Dunning T.H. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 7667.
- DeYonker N.J., Peterson K.A., Wilson A.K. // *J. Phys. Chem. A*. 2007. V. 111. P. 11383.
- Bross D.H., Peterson K.A. // *Theor. Chem. Acc.* 2014. V. 133. P. 1434.
- Koga T., Tatewaki H., Shimazaki T. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 328. P. 473.
- Noro T., Sekiya M., Koga T. // *Theor. Chem. Acc.* 1997. V. 98. P. 25.
- Sekiya M., Noro T., Koga T., Matsuyama H. // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1998. V. 451. P. 51.
- Noro T., Sekiya M., Koga T. // *Theor. Chem. Acc.* 2012. V. 131. P. 1124.
- Martin M.L. // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 259. P. 669.
- Dyall K.G. // *Theor. Chem. Acc.* 2010. V. 127. P. 369.
- Dyall K.G. // *Theor. Chem. Acc.* 2006. V. 115. P. 441.
- <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/recp>.
- Pacios L.F., Christiansen P.A. // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 2664.
- Peterson K.A., Figgen D., Goll E., Stoll H., Dolg M. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. P. 11113.
- Peterson K.A., Shepler B.C., Figgen D., Stoll H. // *J. Phys. Chem. A*. 2006. V. 110. P. 13877.
- Cao X., Dolg M. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. P. 7348.
- Lee T.J., Taylor P.R. // *Int. J. Quant. Chem.* 1989. V. 36. P. 199.
- Janssen C.L., Nielsen I.M.B. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 290. P. 423.
- Karton A., Daon S., Martin J.M.L. // *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 510. P. 165.
- Jiang W., DeYonker N.J., Wilson A.K. // *J. Chem. Theory Comput.* 2012. V. 8. P. 460.
- Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Kuznetsov A.Y., Butman M.F., Burdukovskaya G.G. // *High Temp. High Press.* 1997. V. 29. P. 389.
- Sergeev D.N., Butman M.F., Motalov V.B., Kudin L.S., Krämer K.W. // *Int. J. Mass Spectr.* 2013. V. 348. P. 23.
- Sergeev D.N., Dunaev A.M., Butman M.F., Ivanov D.A., Kudin L.S., Krämer K.W. // *Int. J. Mass Spectr.* 2014. V. 374. P. 1.
- Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumann R.H., Halow L., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1982. V. 11. Supplement N 2.
- Chase M.W. Jr. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1998. Monograph N 9. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD.
- Горюшкин В.Ф., Пошевнева А.И., Васильев В.В., Подсевалов В.П. // *ЖФХ*. 1994. Т. 68. С. 174; Goryushkin V.F., Poshevneva A.I., Vasiliev V.V., Podsevalov V.P. // *Zhurn. Fiz. Khim.* 1994. V. 68. P. 174 (in Russian).

С.М. Бутрим, Т.Д. Бильдюкевич, Н.С. Бутрим, Т.Л. Юркштович

**МОДИФИКАЦИЯ КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА**

(Учреждение Белорусского государственного университета «НИИ физико-химических проблем»)  
e-mail: butryms@bsu.by

*Изучена реакция окисления картофельного крахмала пероксидом водорода в зависимости от  $pH_{исх}$  суспензии, концентрации окислителя, времени, вида катализатора ( $FeSO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$ ). Показано, что при окислении происходит незначительное накопление карбоксильных (до 0,11%) и карбонильных (до 0,21%) групп и снижение молекулярной массы, проявляющееся в существенном уменьшении вязкости водных клейстеров крахмала. Проведена оптимизация режима получения окисленного картофельного крахмала, пригодного для поверхностной проклейки бумаги.*

**Ключевые слова:** картофельный крахмал, пероксид водорода, катализатор, окисление, динамическая вязкость, поверхностная проклейка

Нативный крахмал долгое время широко используется при производстве бумаги и текстиля вследствие его низкой стоимости, биodeградируемости и возобновляемости сырья [1,2]. Макромолекулярная природа и наличие в D-глюкозном остатке крахмала трех гидроксильных групп создает возможность его модификации и тем самым изменения свойств.

Окисление, как химический способ модификации крахмала, обычно использовалось для получения модифицированных крахмалов с низкой вязкостью при высокой концентрации крахмала в растворе. Окисленный крахмал имеет превосходные пленкообразующие свойства, его использование увеличивает прочность и улучшает печатные свойства бумаги. При окислении крахмала происходит снижение молекулярной массы полисахарида, что проявляется в уменьшении вязкости его клейстеров, гидроксильные группы в позициях C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub> трансформируются в карбонильные и/или карбоксильные группы [3,4]. Таким образом, число карбоксильных и карбонильных групп в окисленном крахмале, а также вязкость клейстеров определяют его степень окисления. В настоящее время окисление гипохлоритом натрия или кальция – это наиболее общий метод получения окисленных крахмалов в промышленных масштабах. Реакция окисления обычно проводится в умеренных щелочных условиях, чтобы увеличить выход карбоксильных групп. Перманганат, персульфат, перйодат и оксид азота (IV) также были исследованы различными учеными как окислители крахмала в лабораторных условиях [5-8]. Различные способы окисления прямо воздействуют на молекулярную структуру и свойства окисленного крахмала. Хотя эти методы

окисления достаточно эффективны, они приводят к образованию большого количества неорганических примесей, в том числе таких, как хлорированные продукты.

С экономической и экологической точек зрения использование в качестве окислителя пероксида водорода представляет для исследователей наибольший интерес в связи с его низкой стоимостью и безопасными продуктами распада (вода и кислород). Для увеличения скорости реакции окисления пероксидом водорода добавляют недорогие катализаторы – соли переходных металлов. Хотя окисленный крахмал, полученный под воздействием пероксида водорода, был достаточно изучен [9-12], большинство ученых изучали приготовление модифицированных крахмалов с низкой степенью окисления.

Цель работы – изучение влияния различных факторов ( $pH_{исх}$  суспензии, концентрация окислителя, время реакции, тип катализатора) на реакцию модификации картофельного крахмала пероксидом водорода.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В качестве объекта исследования использовали картофельный крахмал высшего сорта ГОСТ 7699-78 (содержание амилозы 23,8 %, фосфора 0,08 %, азота 0,016 %, зольность 0,31 %, влажность 14,0 %) производства ОАО «Новая Друть» (Беларусь). Все использованные реактивы квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.».

Окисление картофельного крахмала проводили в гетерогенных условиях водными растворами пероксида водорода в присутствии катализаторов ( $FeSO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$ ) при температурных режимах (35, 45, 55 °C) и времени проведения реакции 1 и 2 ч. Были исследованы процес-

Таблица 1

## Условия получения и свойства окисленных картофельных крахмалов

Table 1. The conditions of reception and properties of oxidized potato starches

№ п/п	Катализатор, г	V (37% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), мл	Время, ч	pH <sub>исх.</sub>	T, °C	COOH, %	C=O, %	Выход, %
1	0,07 FeSO <sub>4</sub>	0,51	1	6	45	0,044	0,067	99,3
2	0,07 FeSO <sub>4</sub>	0,51	2	6	45	0,038	0,074	99,1
3	0,07 FeSO <sub>4</sub>	0,51	1	1,2	45	0,087	0,036	98,8
4	0,07 FeSO <sub>4</sub>	0,51	2	1,2	45	0,091	0,036	98,5
5	0,07 FeSO <sub>4</sub>	0,51	1	9,0	45	0,047	0,024	97,4
6	0,07 FeSO <sub>4</sub>	0,51	2	9,0	45	0,081	0,057	96,3
7	0,07 FeSO <sub>4</sub>	0,51	1	2,2	45	0,056	0,023	99,0
8	0,07 FeSO <sub>4</sub>	0,51	2	1,2	35	0,031	0,012	99,1
9	0,07 FeSO <sub>4</sub>	0,51	2	1,2	55	0,11	0,046	98,0
10	0,07 FeSO <sub>4</sub>	2,55	1	2,2	45	0,061	0,046	97,9
11	0,35 FeSO <sub>4</sub>	2,55	1	2,2	45	0,059	0,21	97,5
12	0,35 FeSO <sub>4</sub>	2,55	2	2,2	45	0,071	0,18	97,0
13	0,073 CuSO <sub>4</sub>	0,51	1	1,2	45	0,060	0,031	98,7
14	0,073 CuSO <sub>4</sub>	0,51	2	1,2	45	0,056	0,041	98,2
15	0,060 NiCl <sub>2</sub>	0,51	1	1,2	45	0,084	0,038	98,9
16	0,060 NiCl <sub>2</sub>	0,51	2	1,2	45	0,089	0,038	98,5
17	0,060 CoCl <sub>2</sub>	0,51	1	1,2	45	0,066	0,038	98,4
18	0,060 CoCl <sub>2</sub>	0,51	2	1,2	45	0,061	0,038	98,1

Примечание: \* масса крахмала во всех опытах 100 г (0,62 моль)

Note: \* weight of starch is 100 g (0.62 mol) for all experiences

сы окисления картофельного крахмала при различных условиях: pH<sub>исх.</sub> суспензии (1,2; 2,2; 6,0 и 9,0), концентрация пероксида водорода – от 0,19 до 0,95%, сульфата (II) железа – от 0,07 до 0,35 % к СВ (сухие вещества) крахмала. Реакцию окисления осуществляли следующим образом: навеску крахмала диспергировали в определенном объеме воды (концентрация суспензии крахмала 38 %), в которой предварительно был растворен катализатор, затем при постоянном перемешивании подогрели раствор до нужной температуры, после чего добавляли необходимое количество H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, затем термостатировали при фиксированной температуре заданное время. После этого окисленный крахмал отделяли от раствора на фильтре, промывали водой до нейтральной среды и сушили при температуре 50 °C. Содержание карбоксильных и карбонильных групп определяли согласно методике [12].

Измерения динамической вязкости (η) 1%-ных водных клейстеров окисленного крахмала проводили на вискозиметре Брукфильда LV DV-II+Pro (США) при T=60 °C и различных скоростях сдвига (γ).

Запись дифракционных кривых проводили на рентгеновском дифрактометре HZG-4A (Carl Zeiss Jena), CuK<sub>α</sub> излучение, Ni фильтр, поточечная запись. Препарирование образцов осуществляли методом холодного прессования полимера в виде монолитных круглых таблеток толщиной 2 мм и диаметром 18 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как правило, окисление полисахаридов пероксидом водорода проводят в присутствии катализатора (Fe<sup>2+</sup> и др.), реакция при этом протекает по радикально-ионному механизму благодаря образованию редокс-системы между Fe<sup>2+</sup> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и генерации свободных гидроксильных радикалов согласно реакции: Fe<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → Fe<sup>3+</sup> + •OH + OH<sup>-</sup>.

Понятно, что в отсутствие ионов Fe<sup>2+</sup> крахмал взаимодействует с пероксидом водорода, образуя в конечном счете свободные радикалы (•OH). Образовавшиеся свободные радикалы отнимают атом водорода от крахмала, генерируя соответствующий макрорадикал, который взаимодействует с растворенным кислородом и дает соответствующий окисленный продукт. Очевидно, что скорость окисления и степень превращения крахмала при действии пероксида водорода в отсутствие катализатора значительно ниже.

Окисление картофельного крахмала при pH<sub>исх.</sub> суспензии 6,0 и 9,0 всегда сопровождалось снижением pH до 3,5-5,0, что обусловлено образованием карбоксильных групп в макромолекулах крахмала и деструкцией последних.

Так из представленных в табл. 1 данных по условиям окисления и физико-химическим свойствам полученных продуктов (катализатор FeSO<sub>4</sub>), видно, что максимальная скорость накопления карбоксильных групп наблюдается при pH<sub>исх.</sub> 1,2, причем увеличение времени окисления с 1 до 2 ч не сказывается на содержании функциональных групп. Карбонильные группы быстрее накапливаются в крахмале в ходе окисления при pH<sub>исх.</sub> 6. В

щелочной среде ( $\text{pH}_{\text{исх.}} 9$ ) при увеличении продолжительности реакции с 1 до 2 ч содержание карбонильных и карбоксильных возрастает приблизительно в 2 раза. Как видно из представленных данных, закономерное увеличение степени окисления крахмала происходит при увеличении температуры реакции от 35 до 55 °С.

О потерях крахмала (при промывке и выделении) в ходе проведения процесса окисления пероксидом водорода можно судить по его выходу. Из таблицы видно, что наименьший выход окисленного крахмала наблюдается в щелочной среде, а также при использовании больших количеств  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (образцы №№ 5, 6 11, 12), что связано с максимальной деструкцией и расщеплением макромолекул крахмала в этих условиях, и как следствие, увеличением содержания водорастворимой фракции, которая удаляется вместе с промывными водами.

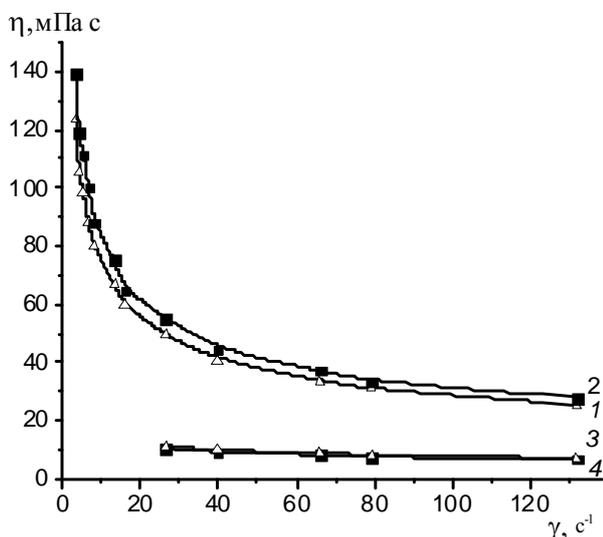


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига 1 % водных клейстеров крахмала, окисленного  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $\text{CuSO}_4$  (1, 2) и  $\text{FeSO}_4$  (3, 4): условия получения окисленных крахмалов:  $\text{pH} = 1,2$ ,  $T = 45^\circ\text{C}$ , 0,19%  $\text{H}_2\text{O}_2$  от массы СВ крахмала, 1, 3 –  $t = 1$  ч; 2, 4 –  $t = 2$  ч

Fig. 1. The dependence of dynamic viscosity on a shear rate of 1 % water pastes of the starch oxidized with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the presence of  $\text{CuSO}_4$  (1, 2) and  $\text{FeSO}_4$  (3, 4): the conditions of reception of oxidized starches:  $\text{pH} 1,2$ ,  $T = 45^\circ\text{C}$ , 0.19%  $\text{H}_2\text{O}_2$  from weight of dry basis starch, 1, 3 –  $t = 1$  h; 2, 4 –  $t = 2$  h

Повысить степень окисления и деструкции полисахарида можно, увеличив одновременно концентрации пероксида водорода и  $\text{FeSO}_4$  растворе, в то время как продолжительность реакции окисления в меньшей степени сказывается на содержании введенных карбоксильных и карбонильных групп, а также на динамической вязкости образцов (рис. 1). Из рис. 1 видно, что использование в качестве катализатора  $\text{CuSO}_4$  в меньшей степени снижает молекулярную массу крахмала, о

чем свидетельствуют более высокие значения динамической вязкости при различных скоростях сдвига. При этом клейстеры проявляют типичное неньютоновское поведение, связанное с резким ослаблением внутри- и межмолекулярных взаимодействий при увеличении скорости сдвига. При использовании  $\text{FeSO}_4$  клейстеры окисленного крахмала проявляют менее выраженный характер псевдопластичности и характеризуются пониженной вязкостью.

Из таблицы видно, что при увеличении в 5 раз количества пероксида водорода и катализатора содержание карбонильных групп возрастает почти на порядок (образцы 11,12), в то время как количество  $\text{COOH}$ -групп увеличивается незначительно. При увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  от 0,19 до 0,95 % от массы СВ крахмала динамическая вязкость крахмальных клейстеров снижается в 2 раза (рис. 2).

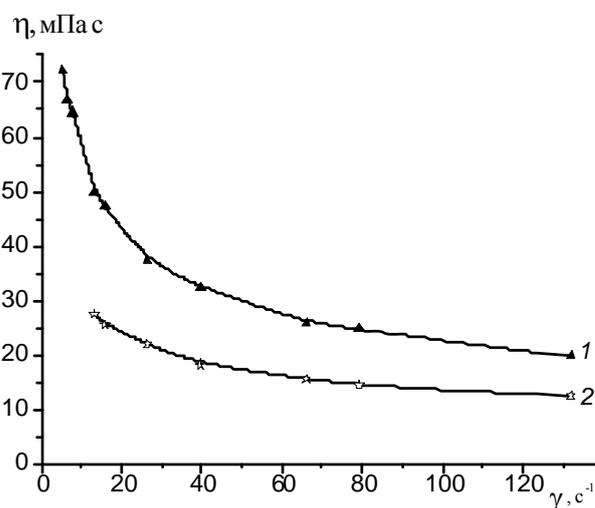


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига 1 % водных клейстеров крахмала, окисленного  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $\text{FeSO}_4$  при различном количестве пероксида водорода: 1 – 0,19%  $\text{H}_2\text{O}_2$  от массы СВ крахмала; 2 – 0,95%  $\text{H}_2\text{O}_2$  от массы СВ крахмала. Условия получения окисленных крахмалов:  $t = 1$  ч,  $\text{pH} = 2,2$ ,  $T = 45^\circ\text{C}$

Fig. 2. The dependence of dynamic viscosity on a shear rate of 1 % water pastes of the starch oxidized with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the presence of  $\text{FeSO}_4$  at various content of hydrogen peroxide: 1 – 0.19%  $\text{H}_2\text{O}_2$  from weight of dry basis starch; 2 – 0.95%  $\text{H}_2\text{O}_2$  from weight of dry basis starch. The conditions of reception of oxidized starches:  $t = 1$  h,  $\text{pH} 2,2$ ,  $T = 45^\circ\text{C}$

На рис. 3 представлено влияние  $\text{pH}_{\text{исх.}}$  суспензии при окислении на динамическую вязкость водных клейстеров окисленного крахмала. Видно, что наиболее значимые изменения степени полимеризации крахмала происходят в ходе окисления при  $\text{pH}_{\text{исх.}} 6,0$  и  $9,0$ , при этом динамическая вязкость снижается до 1,5-2,0 мПа·с (у нативного картофельного крахмала она составляет 170-670 мПа·с в зависимости от скорости сдвига). Окисленные

крахмалы с большей вязкостью образуются при окислении крахмала в кислой среде при  $pH_{исх}$  1,2 и 2,2.

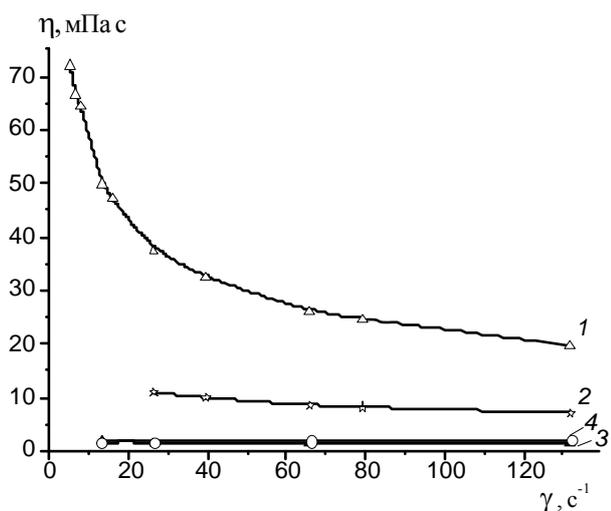


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига 1 % водных клейстеров крахмала, окисленного  $H_2O_2$  в присутствии  $FeSO_4$  при различных  $pH_{исх}$ . суспензии: 1 – 2,2; 2 – 1,2; 3 – 6,0; 4 – 9,0. Условия получения окисленных крахмалов:  $t = 1$  ч,  $T = 45$  °С, 0,19%  $H_2O_2$  от массы СВ крахмала  
Fig. 3. The dependence of dynamic viscosity on a shear rate of 1 % water pastes of the starch oxidized with  $H_2O_2$  in the presence of  $FeSO_4$  at various pH of suspensions: 1 – 2.2; 2 – 1.2; 3 – 6.0; 4 – 9.0. The conditions of reception of oxidized starches:  $t = 1$  h,  $T = 45$  °C, 0.19%  $H_2O_2$  from weight of dry basis starch

Полученные данные по влиянию условий окисления на динамическую вязкость водных клейстеров окисленных крахмалов позволяют говорить о деструкции основной цепи макромолекулы крахмала при его окислении  $H_2O_2$  при разных  $pH_{исх}$ . суспензии и с использованием различных количеств окислителя и катализатора. Видно, что с увеличением степени окисления динамическая вязкость водных клейстеров модифицированных крахмалов уменьшается, что и должно наблюдаться при уменьшении степени полимеризации разветвленного крахмала и увеличении доли линейных цепей с меньшей молекулярной массой.

Как видно из данных табл. 1, по эффективности окисления картофельного крахмала пероксидом водорода используемые катализаторы можно расположить в следующий ряд:  $CuSO_4 \approx CoCl_2 < NiCl_2 < FeSO_4$ . Можно отметить, что в максимально окисленном образце (№ 4) одна карбоксильная группа приходится приблизительно на 300 элементарных звеньев D-глюкопиранозы.

Рентгеноструктурный анализ показал, что при окислении картофельного крахмала пероксидом водорода изменения надмолекулярной структуры крахмала незначительны: наблюдается некоторое уменьшение степени кристалличности крахмала после его окисления, проявляющееся в снижении интенсивности рефлексов при углах

19,5 и 22,0 град (рис. 4). Эти изменения (наряду с уменьшением молекулярной массы) обуславливают уменьшение температуры клейстеризации и вязкости клейстеров крахмала.

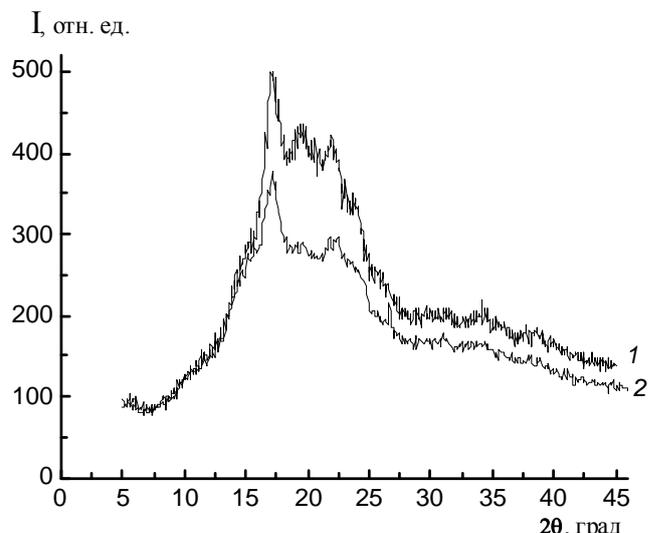


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы картофельного крахмала (1) и продукта его окисления пероксидом водорода (2) (образец № 4, табл. 1)

Fig. 4. X-ray patterns of potato starch (1) and product of its oxidation by hydrogen peroxide (2) (sample N 4, Table 1)

Таблица 2

Результаты испытаний бумаги, полученной с использованием различных составов для поверхностной проклейки

Table 2. The results of tests of the paper received with the use of various compositions for surface sizing

Основные показатели бумаги для офисной техники (80 г/м <sup>2</sup> )	Норма по ТНПА	Окисленный крахмал ОАО «Новая Друть» (Беларусь)	Состав на основе окисленного крахмала «Stabilus» (Франция)
Белизна по ГОСТ, %	не менее 80,0	98,1	98,9
Белизна по СIE, %	не менее 128	130,9	142,5
Степень проклейки, мм	не менее 1,4	2,0	2,0
Впитываемость воды при одностороннем смачивании (Кобб <sub>30</sub> ), г/м <sup>2</sup>	не более 35	20	18
Стойкость поверхности к выщипыванию по Деннису, № теста	не менее 10	15	19

Результаты апробации в промышленных условиях на УП «Бумажная фабрика» Гознака крахмала картофельного окисленного жидкокипящего (ТУ BY 100050710.150-2012), полученного на ОАО «Новая Друть» по разработанной тех-

нологии (ТИ 100050710.25100.00015) в качестве средства для поверхностной проклейки бумаги, представлены в табл. 2. Для сравнительного анализа приведены также показатели бумаги, изготовленной с аналогичной композицией по химикатам и волокну, но с использованием состава для поверхностной проклейки на основе окисленного крахмала «Stabilus» (Франция).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что в процессе окисления картофельного крахмала молекулярная и надмолекулярная структуры его гранул меняются незначительно. Наиболее значимые изменения крахмальной макромолекулы под действием пероксида водорода связаны с уменьшением молекулярной массы, что проявляется в сильном уменьшении вязкости водных клейстеров окисленного крахмала. Установлено, что в кислой среде в макромолекуле крахмала преимущественно образуются СООН-группы, а в нейтральной – СО-группы. Повысить степень окисления и деструкции крахмала можно, увеличив одновременно концентрации  $H_2O_2$  и катализатора в растворе. В то же время установлено, что продолжительность реакции окисления в меньшей степени влияет на содержание карбоксильных и карбонильных групп, а также на динамическую вязкость клейстеров окисленных крахмалов. На основании результатов испытаний показано, что бумага, полу-

ченная с использованием средства для поверхностной проклейки на основе клейстера крахмала картофельного окисленного, соответствует всем требованиям, предъявляемым к ней согласно нормативно-технической документации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Fishman M.L., Coffin D.R., Konstance R.P., Onwulata C.I.** // Carbohydrate Polymers. 2000. V. 41. N 4. P. 317–325.
2. **Kuakpetoon D., Wang Y.** // Starch-Starke. 2001. V. 53. N 5. P. 211–218.
3. **Kuakpetoon D., Wang Y.** // Carbohydrate Research. 2006. V. 341. N 11. P. 1896–1915.
4. **Kurakake M., Akiyama Y., Hagiwara H., Komaki T.** // Food Chemistry. 2009. V. 116. N 1. P. 66–70.
5. **Kuakpetoon D., Wang Y.** // Carbohydrate Research. 2008. V. 343. N 1. P. 90–100.
6. **Silva R., Ferreira G., Shirai M.** // Ci"ência e Tecnologia de Alimentos. 2008. N 28. P. 66–77.
7. **Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркштович Т.Л.** // Хим. прир. соед. 2007. Т. 43. № 3. С. 251–254;  
**Butrim S.M., Bil'dyukevich T.D., Butrim N.S., Yurkshovich T.L.** // Chem. Nat. Comp. 2007. V. 43. N 3. P. 302–305.
8. **Zhang S.D., Zhang Y.R., Zhu J.** // Starch-Starke. 2007. V. 59. N 6. P. 258–269.
9. **El-Sheikh M.A., Ramadan M.A., El-Shafie A.** // Carbohydrate Polymers. 2009. V. 78. N 2. P. 235–239.
10. **Parovuori P., Hamunen A., Forssell P.** // Starch-Starke. 1995. V. 47. N 1. P. 19–23.
11. **Wing R., & Willett J.** // Industrial Crops & Products. 1997. V. 7. N 1. P. 45–52.
12. **Zhang Y.R., Zhang X.L., Wang X.L.** // Carbohydrate Polymers. 2009. V. 78. N 1. P. 157–161.

Лаборатория лекарственных средств на основе модифицированных полисахаридов

С.А. Кокшаров

**О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОВОГО РАССЕЙЯНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ В БИКОМПОНЕНТНОМ ГИДРОЗОЛЕ**

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
Ивановский государственный политехнический университет)  
e-mail: ksa@isc-ras.ru

*С учетом ограничений использования метода динамического светового рассеяния для оценки состояния смеси нанообъектов, связанных с экранирующим влиянием крупных частиц, показана возможность изменения типовой настройки измерительной компьютерной программы DLS аппаратуры для повышения чувствительности к присутствию мелкодисперсной фракции.*

**Ключевые слова:** гидрозоль, наночастицы, смесь, оценка размера, метод динамического светового рассеяния

**ВВЕДЕНИЕ**

В создании новых материалов с заданными функциональными свойствами все большее значение приобретают методы получения полимерных композитов, структурированных нанодисперсными модификаторами [1-3]. Как отмечается исследователями, важным моментом для достижения технических эффектов является сохранение наноразмерного состояния модифицирующих добавок, что определяет актуальность поиска способов их детектирования в сложных жидкофазных системах.

В последнее время для определения размеров частиц и макромолекул в растворах широкое применение находит метод динамического светового рассеяния DLS (Dynamic Light Scattering) [4]. В его основе лежит измерение флуктуаций интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча в результате локальных неоднородностей показателя преломления жидкости, вызванных броуновским движением и, как следствие, появлением флуктуации локальной концентрации дисперсной фазы. Вместе с тем применение метода DLS в исследовании золь наноразмерных веществ связано с определенными методическими трудностями, игнорирование которых может привести к ошибочным заключениям. Как указывается в рекомендациях одного из основных производителей DLS аппаратуры – фирмы Malvern, регистрация одновременно присутствующих в золях частиц с разным размером может оказаться невозможной в связи с экранированием мелких частиц более крупными. Проявление этого обстоятельства отмечают, в частности, при полифракционном составе исследуемого нанообъекта [5], а также при обосновании необходимо-

сти дополнительной очистки от примесей воды, применяемой для препарации объектов измерения, промывки посуды и измерительных кювет [6].

Указанная проблема проанализирована в настоящей работе на примере смешения водной дисперсии акрилатных полимеров Акремос 306 (ООО «Опытный завод акриловых дисперсий» г. Дзержинск, Нижегородской обл. ТУ 2241-051-55856863-2007) и гидрозоля нанодисперсного диоксида кремния (далее НДК) китайского производства (фирма Guangzhon Jiechuang Trading Co. Ltd). Выбор последнего обусловлен наличием сведений [7-10] о расширении применения НДК в различных сферах производства, включая получение высокопрочных строительных смесей и бетонов, керамики и стекла, а также полифункциональных наноструктурированных покрытий, резины, ультратонких полипропиленовых волокон, клевого крепления подошвенных материалов обуви и др.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Для достижения необходимой степени чистоты и стабилизации исходного состояния исследуемых нанообъектов промышленные препараты акрилатной дисперсии и НДК подвергали центрифугированию с ускорением  $1,8 \cdot 10^4$  g. Полученный супернатант отбирали одноразовыми шприцами с фильтрационными насадками Rotilabo-Spritzenfilter (фирма Carl Roth GmbH+Co.KG, Германия) с размером пор 0,45  $\mu$ m для отделения частиц микрометрового диапазона. Для разбавления исследуемых объектов (до рабочей концентрации дисперсной фазы 0,05 %) и промывки посуды в соответствии с рекомендациями [6] использовали водный бидистиллят, подвергнутый дополнительной очистке методом ионообменной хроматогра-

фии на колонках, заполненных смолой КУ-2. Замеры проводили с использованием одноразовых кювет Rotilabo-disposable cuvettes.

Анализ размера частиц гидрозолей осуществлен на анализаторе Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern Instruments Ltd. (Англия), оснащенный He-Ne-лазером в качестве источника излучения с длиной волны  $\lambda=632.8$  нм, лавинным фотоумножителем в качестве приемника с квантовой эффективностью  $\gamma>50\%$  при  $\lambda=633$  нм, а также компьютерной программой контроля дисперсионного распределения частиц. Стандартная настройка программы прибора требует выбора предполагаемой формы частиц исследуемых веществ (в данном случае сферическая) и введения настроечных параметров величины показателя преломления (Refractive Index) дисперсионной среды  $RI_{ДС}$  и дисперсной фазы  $RI_{ДФ}$ , значения которых могут быть определены в базе электронного ресурса [11] (для воды, акриловых полимеров и диоксида кремния значения составляют соответственно  $RI_{ДС}=1,33$ ;  $RI_{Акремос}=1,48$ ;  $RI_{НДК}=1,45$ ). Для исследуемого объекта возможно получение информации в виде распределения по размеру частиц в диапазоне  $1...10^3$  нм следующих показателей:

- относительного уровня интенсивности рассеяния света ( $I, \%$ );
- относительного объема наночастиц, или объемной доли фракций ( $V, \%$ );
- относительного числа частиц ( $N, \%$ ).

Графическая информация представляется в виде криволинейного спектра, либо в виде гистограммы, отражающей долевой вклад присутствующих в исследуемом объекте дисперсных фракций.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из представленных на рис. 1 данных, фракционный состав полимерной дисперсии характеризуется диапазоном радиуса частиц ( $r$ ) от 40 до 400 нм, при этом фракции 80...250 нм обеспечивают более 75 % относительной интенсивности светорассеяния. Размерный диапазон частиц препарата НДК составляет от 10 до 110 нм, и более 80 % совокупной величины показателя  $I$  приходится на фракции до 30 нм. Поскольку пики доминирующих фракций исследуемых препаратов располагаются на существенном отдалении друг от друга, логично ожидать, что в спектре бинарной композиции они должны либо проявиться автономно в случае индифферентности ингредиентов, либо своим смещением откликнуться на протекание в системе межчастичного взаимодействия.

Результаты анализа двухкомпонентного гидрозоля с сохранением массовой доли каждого

из веществ на уровне 0,05 % при стандартных настройках измерительной компьютерной программы представлены на рис. 2 кривыми 1. Сопоставление зависимости распределения  $I=f(r)$  с данными рис. 1 наглядно подтверждает, что присутствие полимерной дисперсии препятствует инструментальной регистрации частиц НДК. Вместе с тем фиксируемый для смесового гидрозоля спектр распределения относительной интенсивности светорассеяния абсолютно идентичен графику индивидуального препарата Акремос 306, что свидетельствует о неизменности состояния его частиц и об отсутствии взаимодействий в бинарной системе.

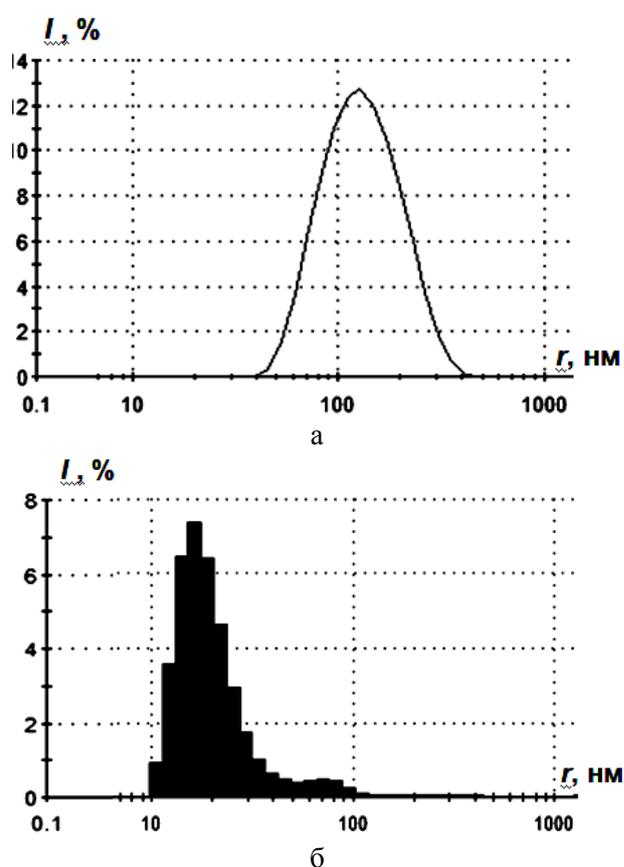


Рис. 1. Характеристика фракционного распределения полимерной дисперсии (а) и гидрозоля НДК (б) по величине относительной интенсивности динамического светового рассеяния Fig. 1. Characteristic of fractional distribution of polymeric dispersion (a) and hydrosol NDK (б) on the value of relative intensity of dynamic light scattering

Аналогичное «исчезновение» НДК в двухкомпонентном гидрозоле имеет место и на графиках фракционного распределения объемной доли и относительного числа частиц. Следовательно, можно утверждать, что в пределах чувствительности прибора локальная неоднородность показателя преломления смеси нанообъектов определяется движением крупных частиц акрилатной дисперсии, маскирующих присутствие значительно более мелких фракций НДК.

Анализ настроек программы обработки результатов измерений показал, что для уменьшения фоновых искажений, обусловленных возможным присутствием небольшого количества посторонних частиц, в систему заложено автоматическое ограничение чувствительности. В случае использования описанных выше условий обеспечения чистоты эксперимента такие меры предосторожности можно считать излишними. Для повышения регистрирующей способности измерительной системы достаточно выполнить следующую последовательность операций:

- вызывается окно обработки результатов путем выбора «Edit Result» вкладки «Edit» главного меню;

- в появляющемся окне выбирается опция «Data processing» и кнопкой «Configure...» открывается доступ к настройкам результатов измерений;

- значение показателя Lower Threshold «0,05» необходимо исправить на «0» и подтвердить изменения при закрытии вспомогательных окон.

Достижимую в результате изменения настроек измерительной системы трансформацию спектральных зависимостей демонстрируют кривые 2 на рис. 2. Нетрудно видеть, что спектр фракционного распределения относительной интенсивности светорассеяния становится бимодальным. Притом, что вклад концентрационных флуктуаций мелкодисперсных фракций в совокупную величину показателя  $I$  составляет лишь 2 %, их размерные характеристики полностью соответствуют положению пика доминирующих фракций в гидрозоле НДК (см. рис. 1б).

На фоне подавляющего влияния фракций препарата Акремос 306 на величину интенсивности светорассеяния примечательны наблюдаемые преобразования графика фракционного распределения относительного объема частиц в двухкомпонентной системе (кр. 2 рис. 2б). Представление данных в виде гистограммы и оцифровка объемной доли фракций дисперсной фазы свидетельствует, что вклад полимерного компонента составляет лишь 35 %.

Наиболее кардинальные изменения претерпевает спектр распределения величины относительного числа частиц (рис. 2в), где ни одна из полимерных фракций в условиях выбранного разбавления не преодолела пороговый уровень определения показателя  $N$ , равный 0,1 %. То есть частицы полимерной дисперсии по своей численности значительно уступают, а по размерным характеристикам и, соответственно, по способности к светорассеянию существенно превосходят свойства второго компонента. Следовательно, анализ зависимостей  $I$  и  $N$  не отражает реальное состоя-

ние бинарной системы. Вместе с тем показатель объемной доли фракций нивелирует влияние размерных различий совместно присутствующих веществ на результаты измерения, что позволяет рекомендовать зависимость  $V=f(r)$  в качестве критерия оценки нанодисперсного состояния двухкомпонентного гидрозоля.

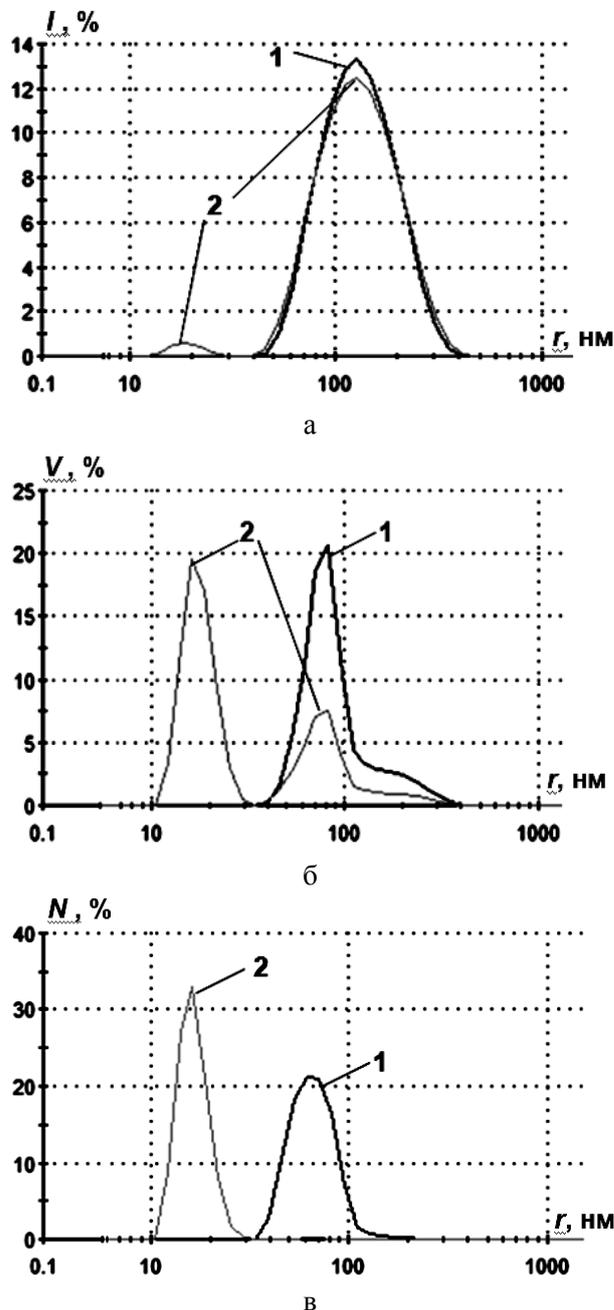


Рис. 2. Распределение по размеру частиц величин интенсивности динамического светорассеяния (а), относительного объема (б) и относительного числа (в) частиц в гидрозоле бинарной системы Акремос 306 + НДК при типовой (1) и измененной (2) настройке компьютерной измерительной программы

Fig. 2. Distribution on particle size of intensity of dynamic light scattering values (a), relative volume (б) and relative number (в) of particles in hydrosol of binary system Akremos 306 + NDK at the typical (1) and at the changed (2) regulation of the computer measuring program

## ВЫВОДЫ

Экспериментально продемонстрировано проявление эффекта экранирования мелких частиц более крупными при оценке состояния полифракционных наносистем методом DLS и предложено изменение настроек компьютерной программной системы, которое при соблюдении требуемой чистоты объекта исследований обеспечивает повышение чувствительности регистрации более мелких фракций дисперсной фазы.

Наиболее объективную информацию о фракционном составе композиционных гидрозолей дает оценка распределения по размеру частиц величины относительного объема дисперсной фазы.

Исследования проведены в рамках выполнения государственного задания № 11.1898.2014/К Минобрнауки России в сфере научной деятельности. Результаты получены на экспериментальной базе Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Симонов-Емельянов И.Д., Костин Е.В.** // Композитный мир. 2010. № 4. С. 54–57;  
**Simonov-Emelyanov I.D., Kostin E.V.** // Kompositniy mir. 2010. N 4. P. 54-57 (in Russian).
2. **Павлов Н.Н., Баранцев В.М., Дегтярев С.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 74-80;  
**Pavlov N.N., Barantsev V.M., Degtyarev S.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 12. P. 74-80 (in Russian).
3. **Хаширова С.Ю., Бесланеева З.Л., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Пахомов С.И., Лигидов М.Х., Микитаев А.К.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 86-88;  
**Khashirova S.Yu., Beslaneeva Z.L., Musaev Yu.I., Mусаeva E.B., Pakhomov S.I., Ligidov M.Kh., Mikitaev A.K.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 86-88 (in Russian).
4. **Berne V.J., Pecora R.** Dynamic Light Scattering., New York: Wiley. 1976. 376 p.
5. **Алексенский А.Е., Швидченко А.В., Эйдельман Е.Д.** // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 23. С. 1-10;  
**Alexenskiy A.E., Shvidchenko A.V., Eydelman E.D.** // Pisma v ZhTF. 2012. V. 38. N 23. P. 1-10 (in Russian).
6. **Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Метелева О.В.** // Изв. вузов. Технология текст. пром-ти. 2014. № 1. С. 136-140;  
**Koksharov S.A., Kornilova N.L., Meteleva O.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tekhnol. Text. Prom-ti. 2014. N 1. P. 136-140 (in Russian).
7. [http://www: nanotc-pro/index.php/extensions](http://www.nanotc-pro/index.php/extensions).
8. **Булавинец М.Я., Цебренько М.В.** // Сб. тр. «Химия и химическая технология в 21 веке». Томск. 2010. С. 125-127;  
**Bulavinets M.Ja., Tsebrenko M.V.** // Sb. tr. «Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya v 21 veke». Tomsk. 2010. P. 125-127 (in Russian).
9. **Половинкин В.Н., Фомичев А.Б.** // Экспертный союз. 2011. № 3. С. 19-29;  
**Polovinkin V.N., Fomichev A.B.** // Expertnyi soyus. 2011. N 3. P. 19-29 (in Russian).
10. **Торосян Ю.В., Тартанов А.А.** // Сб. тр. «Техническое регулирование: базовая основа качества товаров и услуг». Шахты: ЮРГУЭС. 2011. С. 157-160;  
**Torosyan Yu.V., Tartanov A.A.** // Sb. tr. «Tehhnicheskoe regulirovanie: basovaya osnova kachestva tovarov i uslug». Shakhty: YuRGUES. 2011. P. 157-160 (in Russian).
11. [http:// www: refractiveindex.info](http://www.refractiveindex.info).

УДК 677.499

**Е.В. Макарова, Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова**

### **КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ ДИОКСИДОМ ТИОМОЧЕВИНЫ В ВОДНО-АММИАЧНОМ РАСТВОРЕ**

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

*Изучена кинетика восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевина в водно-аммиачном растворе при различных температурах и концентрациях аммиака. Путем решения обратной кинетической задачи на основании полученных данных определены параметры отдельных стадий процесса. Анализ полученных результатов позволил сделать вывод об адекватности предлагаемой кинетической модели экспериментальным данным.*

**Ключевые слова:** кинетика, ионы никеля, диоксид тиомочевина, константы скорости

Восстановление ионов металлов в растворах до металла под действием химических восстановителей имеет большое практическое значение.

Данные реакции лежат в основе получения коллоидных частиц, металлических порошков и покрытий на металлах и диэлектриках [1].

В качестве восстановителей чаще всего используют гипофосфит и боргидрид натрия [2]. Однако данные восстановители имеют один существенный недостаток: в состав восстановленного металла входят примеси элементов (фосфор или бор), которые содержатся в восстановителях. Установлено [3], что использование в качестве восстановительного агента диоксида тиомочевин (ДОТМ), позволяет получить чистый металлический никель без примесей других элементов, в частности, серы.

Цель настоящей работы заключалась в выявлении закономерностей и расчете кинетических параметров процесса восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевин в водно-аммиачном растворе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

В работе использовали диоксид тиомочевин  $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ , синтезированный путем окисления мочевины пероксидом водорода по методике, описанной в литературе [4]. Содержание основного вещества, определенное иодометрическим методом [4], составляло 95,5%.

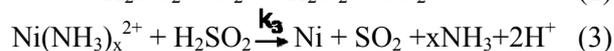
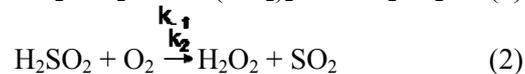
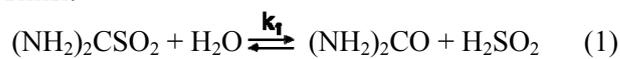
Для проведения кинетических опытов брали 10 мл раствора хлорида никеля с концентрацией 0,0166 моль/л и 10 мл раствора ДОТМ с различной концентрацией, выдерживали 2 мин в термостате, затем добавляли 0,2 мл (0,4 мл; 0,6 мл) 0,226 М раствора аммиака и закрывали притертой пробкой. Через определенные промежутки времени отбирали 1 мл реакционной массы, охлаждали в ледяной воде для прекращения реакции. Пробу анализировали на содержание ионов никеля методом комплексонометрического титрования [5]. Для этого 1 мл охлажденной пробы переносили в коническую колбу для титрования, добавляли 5 мл аммиачного буферного раствора и 10 мл дистиллированной воды, добавляли индикатор мурексид и титровали 0,001 н раствором трилона Б.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [4], что в водных растворах восстановительным действием обладают не сами молекулы ДОТМ, а интермедиаты, образующиеся при его разложении – молекулы или анионы сульфосиловой кислоты. В свою очередь, последние являются неустойчивыми соединениями и в водных растворах в присутствии растворенного кислорода воздуха превращаются в менее реакционноспособные серосодержащие соединения. Поэтому параллельно с восстановлением ионов никеля протекает процесс окисления указанных интермедиатов.

В связи с этим механизм процесса в целом можно представить в виде набора стадий (1) – (3),

в котором первичной стадией является распад молекул ДОТМ с разрывом связи С-S. Обратимость данной стадии подтверждается данными эксперимента, в котором наблюдалось торможение реакции разложения ДОТМ при введении добавки мочевины.



Массив полученных в различных условиях экспериментальных данных представлял собой зависимости концентраций ионов никеля от времени. Начальные приближения констант скорости  $k_3$  стадии восстановления комплексных катионов никеля молекулами сульфосиловой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_2$  (3) оценивали на основании начальных участков экспериментальных кинетических кривых. Ранее [6] были определены константы скорости стадий разложения ДОТМ  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  в идентичных данной работе условиях проведения эксперимента. В связи с этим для нахождения константы скорости  $k_3$  при решении обратной кинетической задачи  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  не варьировались, а осуществлялся только поиск оптимального значения указанной константы. Начальные концентрации растворенного в воде кислорода  $C_{\text{O}_2}$  при различных температурах были взяты из справочника [7], начальные концентрации сульфосиловой кислоты  $C_{\text{H}_2\text{SO}_2}$  и мочевины  $C_{\text{M}}$  принимались равными нулю. Оптимальные значения кинетических параметров находили при помощи программы для численного моделирования кинетики сложных реакций *wkinet* для Windows (разработка кафедры физической химии МГУ). Математическая модель в соответствии с кинетическими уравнениями (1) – (3) представлялась в виде системы дифференциальных уравнений:

$$-\frac{dC_{\text{ДОТМ}}}{dt} = k_1 C_{\text{ДОТМ}} - k_{-1} C_{\text{M}} C_{\text{H}_2\text{SO}_2} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{SO}_2}}{dt} = k_1 C_{\text{ДОТМ}} - k_{-1} C_{\text{M}} C_{\text{H}_2\text{SO}_2} - k_2 C_{\text{H}_2\text{SO}_2} C_{\text{O}_2} - k_3 C_{\text{Ni}^{2+}} C_{\text{H}_2\text{SO}_2} \quad (5)$$

$$-\frac{dC_{\text{Ni}^{2+}}}{dt} = k_3 C_{\text{Ni}^{2+}} C_{\text{H}_2\text{SO}_2} \quad (6)$$

На рисунке приведены зависимости концентрации ионов никеля от времени при различных температурах, а в табл. 1 – значения констант скорости отдельных стадий процесса.

Для расчета абсолютных значений погрешностей констант скорости  $k_3$  определяли сводную дисперсию воспроизводимости на основании данных пяти параллельных опытов по уравнению:

$$\sigma^2(c) = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{m=1}^n (C_{im} - \bar{C}_i)^2}{k(n-1)}, \quad (7)$$

где  $i$  – количество экспериментальных значений концентрации в каждом  $m$ -ом опыте;  $n$  – количество опытов;  $k$  – количество измерений концентрации в каждом опыте. Числовое значение сводной дисперсии воспроизводимости оказалось равным  $1,03 \cdot 10^{-7}$ .

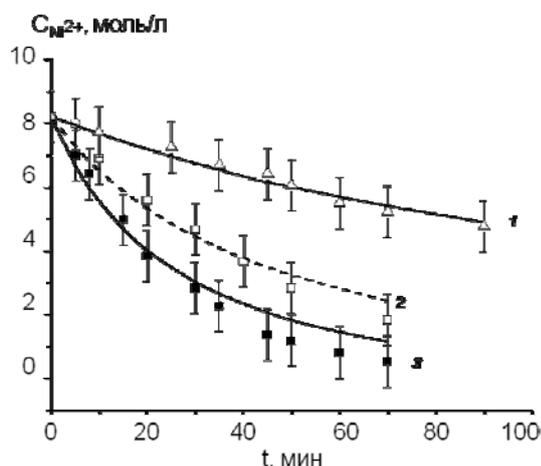


Рис. Зависимости концентрации ионов никеля от времени при различных температурах (°C): 1- 75; 2- 81; 3- 85.  $C_{\text{ДОТМ}}^0 = 0,059$  моль/л;  $C_{\text{NH}_3} = 2,24 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Линии – расчет; точки – экспериментальные данные

Fig. The concentration of nickel ions as a function of time at various temperatures (°C): 1- 75; 2- 81; 3- 85.  $C_{\text{ДОТМ}}^0 = 0.059$  M;  $C_{\text{NH}_3} = 2,24 \cdot 10^{-3}$  M. Lines – calculation; points - experimental data

Таблица 1

Значения констант скорости отдельных стадий процесса восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины при различных температурах.

$C_{\text{ДОТМ}}^0 = 0,059$  моль/л;  $C_{\text{NH}_3} = 2,24 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Table 1. The rate constants of separate steps of the reduction process of nickel ions by thiourea dioxide at different temperatures.  $C_{\text{ДОТМ}}^0 = 0.059$  mol/L;

$C_{\text{NH}_3} = 2.24 \cdot 10^{-3}$  mol/L

Константы скорости	Температура, °C		
	75	81	85
$k_1 \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	$2,9 \pm 0,3$	$7,1 \pm 0,1$	$9 \pm 1$
$k_{-1} \cdot 10^{-2}, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	$3,9 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,5$	$5,8 \pm 1,8$
$k_2, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	$22 \pm 2$	$22 \pm 1$	$22 \pm 7$
$k_3, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	$1,9 \pm 0,6$	$7,3 \pm 0,9$	$12,5 \pm 1,2$

Элементы информационной матрицы вычисляли по уравнению:

$$M = \sum_{u=1}^N F_u D^{-1} F_u^T, \quad (8)$$

где  $D^{-1} = 1/\sigma^2(c)$ ;  $u$  – номер измерения концентрации для данного опыта;  $N$  – количество измерений в каждом опыте;  $F = \Delta C_i / \Delta k_3$ , где  $\Delta C_i = C_{\text{Ni}^{2+},u}(k_3 + \Delta k_3) - C_{\text{Ni}^{2+},u}$ ;  $C_{\text{Ni}^{2+},u}$  – расчетное значение концентрации ионов никеля  $\text{Ni}^{2+}$  при оптимальном значении константы;  $C_{\text{Ni}^{2+},u}(k_i + \Delta k_i)$  – расчетное значение концентрации ионов никеля  $\text{Ni}^{2+}$  при увеличенном значении константы  $k_3$  на  $\Delta k_3 = 0,1k_3$ .

Расчет абсолютных погрешностей констант проводили по уравнению:

$$\delta k_i = \sqrt{\frac{1}{M_{ii}/N}} \quad (9)$$

Абсолютные погрешности в определении констант скорости  $k_1, k_{-1}, k_2$  взяты из данных литературы [6].

В табл. 2. приведены расчетные значения констант скорости процесса восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины при различной концентрации аммиака.

Таблица 2

Значения констант скорости отдельных стадий процесса восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины при различных концентрациях аммиака.  $C_{\text{ДОТМ}}^0 = 0,059$  моль/л;  $t = 81^\circ\text{C}$

Table 2. The rate constants of separate steps of the reduction process of nickel ions by thiourea dioxide at different concentrations of ammonia.  $C_{\text{ДОТМ}}^0 = 0.059$  mol/L;  $t = 81^\circ\text{C}$

Константы скорости	Концентрация $\text{NH}_3$ , ммоль/л		
	2,24	4,43	6,58
$k_1 \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	$7,1 \pm 0,1$	$13,2 \pm 0,1$	$380 \pm 20$
$k_{-1} \cdot 10^{-2}, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	$5,1 \pm 0,5$	$12 \pm 3$	$450 \pm 80$
$k_2, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	$22 \pm 1$	$22 \pm 6$	$21 \pm 4$
$k_3, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	$7,3 \pm 0,9$	$17 \pm 0,6$	$28,2 \pm 0,5$

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что константа скорости стадии восстановления ионов никеля увеличивается с ростом концентрации аммиака, что может быть связано с изменением количества форм аммиачных комплексов никеля  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ .

Энергия активации, вычисленная из температурной зависимости константы скорости  $k_3$ , оказалась равной  $196 \pm 24$  кДж/моль.

Совпадение в пределах погрешностей экспериментальных и расчетных концентраций (рисунок) показывает, что предлагаемая кинетическая модель процесса восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины адекватно описывает экспериментальные данные.

## ВЫВОДЫ

Получены экспериментальные данные по кинетике восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины в водно – аммиачном растворе.

Предложен стехиометрический механизм процесса восстановления, включающий в себя три стадии.

Выполнено математическое моделирование, позволившее определить константы скорости отдельных стадий и показать адекватность предлагаемой кинетической модели экспериментальным данным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Поленов Ю.В., Макарова Е.В., Егорова Е.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 8. С. 38-40;  
**Polenov Yu.V., Makarova E.V., Egorova E.V.**, // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 8. P. 38-40 (in Russian).
2. **Левит Р.М.** Электропроводящие химические волокна. М.: Химия. 1986. 200 с.;  
**Levit R.M.** Electroconducting chemical fibres. М.: Khimiya. 1986. 200 p. (in Russian).
3. **Егорова Е.В.** Физико-химические аспекты применения восстановителей-производных сульфоксидной кислоты в процессах металлизации волокна нитрон. Дисс. ... к.х.н. Иваново. ИГХТУ. 1991. 161 с.;  
**Egorova E.V.** Physicochemical aspects of application of reductants-derivatives of sulfoxilic acids in processes of metallization of a nitron fibre. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1991. 161 p. (in Russian).
4. **Буданов В.В., Макаров С.В.** Химия серосодержащих восстановителей (ронгалит, дитионит, диоксид тиомочевины). М.: Химия. 1994. 144 с.;  
**Budanov V.V., Makarov S.V.** Chemistry of sulfur-containing reductants (rongalit, dithionite, thiourea dioxide). М.: Khimiya. 1994. 144 p. (in Russian).
5. **Алексеев В.Н.** Количественный анализ. М.: Химия. 1972. 504 с.;  
**Alekseev V.N.** The quantitative analysis. М.: Khimiya. 1972. 504 p. (in Russian).
6. **Поленов Ю.В., Макарова Е.В., Егорова Е.В.** // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. Вып. 4. С. 38-40;  
**Polenov Yu.V., Makarova E.V., Egorova E.V.** // Kinetika i Kataliz. 2014. V. 55. N 4. P. 38-40 (in Russian).
7. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1964. Т. III. С. 316; Chemist's Handbook. М.-Л.: Khimiya. 1964. V. III. P. 316 (in Russian).

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

УДК 621.785.533

Ю.В. Кусманова, С.А. Кусманов, А.Р. Наумов, П.Н. Белкин

**АНОДНАЯ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ СТАЛИ В ВОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ АЦЕТОНИТРИЛА**

(Костромской государственной университет имени Н.А. Некрасова)  
e-mail: sakusmanov@yandex.ru

*Показана возможность использования ацетонитрила в качестве азот- и углерод-содержащего компонента электролита для анодной электролитно-плазменной нитроцементации стали. Выявлены состав и структура поверхностного слоя, состоящая из чередующихся оксидного и диффузионных слоев. Предложено описание механизма транспорта насыщающих компонентов из электролита в сталь. Установлено влияние концентраций компонентов электролита и режимов обработки на толщины оксидного и диффузионных слоев, распределение микротвердости в поверхностном слое и шероховатость поверхности.*

**Ключевые слова:** анодная электролитная плазма, диффузионное насыщение, нитроцементация, микротвердость, шероховатость

## ВВЕДЕНИЕ

Электролитно-плазменная нитроцементация (ЭПН) относится к наиболее распространенным методам диффузионного насыщения стальных изделий благодаря ряду преимуществ. Ими являются более низкая температура обработки по сравнению с цементацией, что снижает деформации и коробление изделий, и меньшая продолжительность обработки по сравнению с азотированием. Электролиты для нитроцементации содержат, как правило, компоненты, обеспечивающие электропроводность раствора, и вещества, являющиеся источниками азота и углерода. В качестве первых используются соляная кислота [1], карбонат натрия [1-3], нитрат аммония [4], хлорид аммония [5-6], хлорид калия [7]. Источниками азота или углерода могут служить различные вещества, например, аммиак [1], ацетон [1], азотная кислота [8], глицерин [4, 9] и др. Тем не менее, чаще всего рекомендуются соединения, способные служить источниками углерода и азота одновременно. К ним относятся карбамид [2, 10-13], этаноламин [14] или раствор гексацианоферрата(III) калия в глицерине [15].

Указанные соединения имеют ряд недостатков. Агрессивные кислоты ухудшают условия производства и, кроме того, способствуют повышенному окислению стальных деталей. Аммиак

или ацетон характеризуются высокими азотным и углеродным потенциалами, но растворы с ними быстро истощаются. В данной работе изучается возможность использования ацетонитрила в качестве источника азота и углерода. Этот компонент привлекает низкой температурой кипения (81,6 °С), что должно обеспечить более интенсивное испарение его молекул в парогазовую оболочку. Актуальным является изучение механизма выделения насыщающих элементов (азота и углерода) из водного электролита и их транспортировки на поверхность обрабатываемой малоуглеродистой стали.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анодной ЭПН подвергались цилиндрические образцы из стали 20 высотой 15 мм и диаметром 10 мм. Электролитом служил водный раствор ацетонитрила  $\text{CH}_3\text{CN}$  с концентрацией от 5 до 15% и хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с концентрацией от 5 до 15% (здесь и далее указаны мас.%).

Обработка образцов осуществлялась в цилиндрической осесимметричной рабочей камере с продольным обтеканием образцов-анодов электролитом [6]. После насыщения образцы охлаждались на воздухе или в электролите (закалка), а затем промывались водой и сушились.

Для изучения механизма массопереноса хроматографическим методом исследовался состав парогазовой оболочки (ПГО). С этой целью

парогазовую смесь, выделяющуюся над рабочей камерой при ЭПН, собирали в газосборник, откуда с помощью шприца отбирали и пропускали через бидистиллированную воду. Образующий водный раствор подвергался хроматографическому анализу с помощью газового хроматографа «Кристалл-2000 М» (Хроматэк) с пламенно-ионизационным детектором.

Структура и элементный состав модифицированного слоя изучались с помощью металлографического анализа и электронно-микроскопического исследования с полуколичественным элементным микроанализом. Для изучения качества получаемых модифицированных слоев проводилось измерение микротвердости. Образцы для металлографического анализа, электронно-микроскопических исследований и измерения микротвердости подвергались предварительному шлифованию, полированию и травлению в 4%-ном растворе азотной кислоты в этиловом спирте.

Металлографический анализ структуры поверхностных слоев осуществлялся на оптическом металлографическом микроскопе МЕТАМ РВ-21 (ОАО «Ломо», Россия). Для полуколичественного элементного микроанализа модифицированного слоя применялась двулучевая система Quanta 3D 200i (FEI Company, Голландия) с приставкой для энергодисперсионного анализа EDAX с кремниевым дрейфовым детектором Apollo X (Amptek Inc., США). Измерения микротвердости проводились на микротвердомере ПМТ-3М (ОАО «Ломо», Россия). При измерении микротвердости масса используемой нагрузки составляла 50 г.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным электронно-микроскопических исследований структура поверхностного слоя стали 20 после анодной нитроцементации состоит из чередующихся слоев (рис. 1), которые соответствуют ранее обнаруженным после нитроцементации в карбамидном электролите [13]: поверхностный оксидный слой, наружный нитроцементованный слой (нитриды и карбонитриды, перлит или мартенсит и остаточный аустенит в зависимости от условий охлаждения), внутренний диффузионный слой, представляющий собой твердый раствор углерода и/или азота с концентрацией выше исходной (в зависимости от температуры обработки), исходная ферритно-перлитная структура.

По результатам полуколичественного элементного микроанализа (табл. 1) концентрация углерода от границы оксидного слоя вглубь образца увеличивается и достигает максимума во внутреннем диффузионном слое, после чего умень-

шается. Концентрация азота в наружном нитроцементованном слое практически не изменяется и далее снижается вглубь образца от края поверхности.

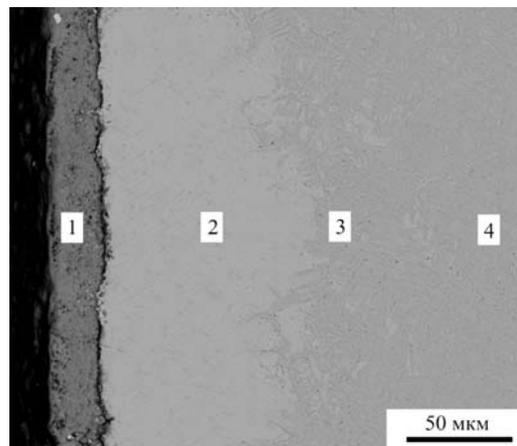


Рис. 1. СЭМ изображение профиля поверхностного слоя стали 20 после анодной нитроцементации (850 °С, 5 мин, 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). 1 – оксидный слой, 2 – наружный нитроцементованный слой, 3 – внутренний диффузионный слой, 4 – исходная ферритно-перлитная структура

Fig. 1. Cross-section of the steel 20 surface after anode carbonitriding (850 °C, 5 min, 10% of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and 10% of  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). 1 – oxide layer, 2 – external carbonitriding layer (nitrides, carbonitrid, martensite, remained austenite), 3 – internal diffusion layer (solid solution), 4 – initial structure

Таблица 1

Распределение концентрации углерода и азота (мас.%) в поверхностном слое после нитроцементации (850 °С, 5 мин, 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  
Table 1. Concentration distribution of carbon and nitrogen (wt.%) in the surface layer after carbonitriding (850 °C, 5 min, 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ )

h, мкм	10	45	80	125
C (C), %	4,54	6,93	7,69	4,94
C (N), %	0,54	0,57	0,46	0,05

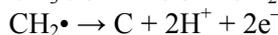
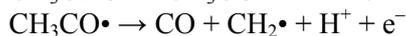
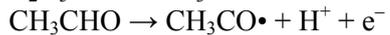
Полученная структура формируется за счет высокотемпературного окисления поверхности стали парами воды из ПГО [16], которое приводит к образованию пористого оксидного слоя [17], и диффузии атомов азота и углерода в стали с появлением соответствующих диффузионных слоев.

Источниками диффундирующих атомов являются компоненты электролита и их производные, образующиеся при переносе вещества из электролита в ПГО и далее на анод. С помощью хроматографического анализа в процессе нитроцементации при 850 °С в ПГО обнаружены ацетонитрил и этанол при использовании электролита, содержащего 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Полученные данные позволяют предложить следующее описание механизма транспорта насыщающих

компонентов. В процессе нитроцементации ацетонитрил испаряется в ПГО, где подвергается адсорбции и термодеструкции до появления атомарных азота и углерода на поверхности анода. Обнаруженный в ПГО этанол может быть получен по следующей схеме:



Образуемый аммиак адсорбируется на аноде и диссоциирует до атомарного азота. Этанол может подвергаться как термодеструкции на аноде до атомарного углерода, так и многоступенчатому окислению:



Источниками диффундирующего углерода в данном случае будут монооксид углерода и, собственно, сам атомарный углерод.

Увеличение температуры обработки приводит к росту толщины оксидного слоя за счет интенсификации высокотемпературного окисления поверхности стали. Толщина модифицированного слоя (суммарная толщина наружного нитроцементованного и внутреннего диффузионного слоев) растет при повышении температуры от 650 до 850 °С, при дальнейшем увеличении температуры она практически не изменяется (рис. 2).

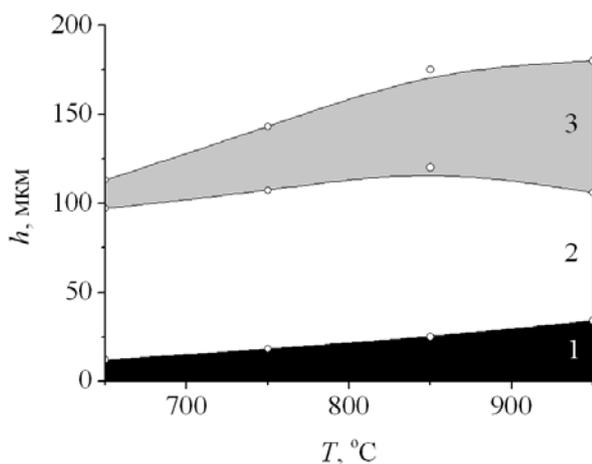


Рис. 2. Координаты границ оксидного (1), наружного нитроцементованного (2) и внутреннего диффузионного (3) слоев в зависимости от температуры нитроцементации (5 мин, 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ )

Fig. 2. Interfaces coordinates of oxide (1), external carbonitriding (2), internal diffusion (3) layers vs carbonitriding temperature (5 min, 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ )

Установлено, что увеличение концентрации хлорида аммония приводит к снижению толщины оксидного слоя от 38 до 12 мкм из-за увеличения плотности тока в системе от 2,82 до 4,11  $\text{A}/\text{cm}^2$  и скорости анодного растворения материала образца-анода от 0,0032 до 0,0218  $\text{г}/(\text{cm}^2 \cdot \text{мин})$ . При этом

наблюдается линейный рост толщины наружного нитроцементованного (от 86 до 110 мкм) и внутреннего диффузионного (от 46 до 62 мкм) слоев. Вероятно, диффузия углерода и азота усиливается при уменьшении толщины оксидного слоя, что подтверждает обнаруженное ранее тормозящее влияние оксидного слоя на диффузию азота и углерода при анодной нитроцементации [18].

Увеличение концентрации ацетонитрила в растворе приводит к росту оксидного слоя от 14 до 33 мкм, наряду с уменьшением плотности тока от 3,91 до 2,93  $\text{A}/\text{cm}^2$  и скорости растворения поверхности от 0,0111 до 0,0092  $\text{г}/(\text{cm}^2 \cdot \text{мин})$ . При этом толщины наружного нитроцементованного и внутреннего диффузионного слоев линейно увеличиваются от 82 до 96 мкм и от 48 до 57 мкм соответственно. Такая динамика связана с увеличением концентрации  $\text{CH}_3\text{CN}$  в ПГО и, соответственно, увеличению концентрации источников азота и углерода на поверхности образца. В данном случае фактор роста концентрации источников насыщающих компонентов превалирует над тормозящим действием оксидного слоя.

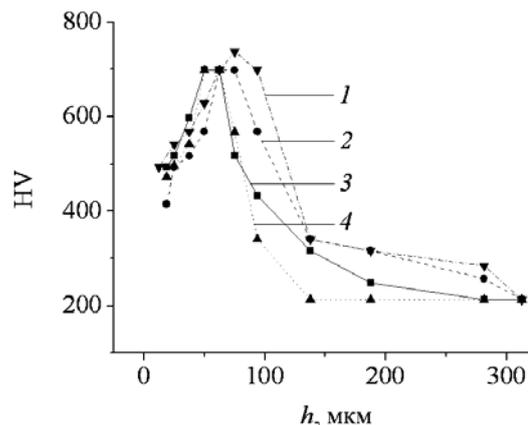


Рис. 3. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 20 после анодной нитроцементации при различных условиях (850 °С): 1 – 10 мин, 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 2 – 5 мин, 15%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 3 – 5 мин, 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 15%  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 4 – 5 мин, 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$

Fig. 3. Microhardness distribution in the surface layer of steel 20 after anode carbonitriding at various conditions (850 °C): 1 – 10 min, 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 2 – 5 min, 15%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 3 – 5 min, 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 15%  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 4 – 5 min, 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$

Распределение микротвердости в поверхностном слое соответствует его фазовому составу. Наружный участок с нитридами и остаточным аустенитом имеет меньшую твердость и, по-видимому, более высокую пластичность. Максимальная микротвердость достигается в зоне наибольшей концентрации мартенсита (область 3 рис. 1). Повышение концентраций хлорида аммония и ацетонитрила от 10 до 15% приводит к некоторо-

му расширению зоны, обогащенной мартенситом. Такой же результат обеспечивает увеличение продолжительности обработки от 5 до 10 мин (рис. 3). Наибольшая микротвердость достигается при температуре 950 °С. Снижение температуры влечет за собой уменьшение толщины упрочненной зоны и ее микротвердости независимо от состава электролита (рис. 4).

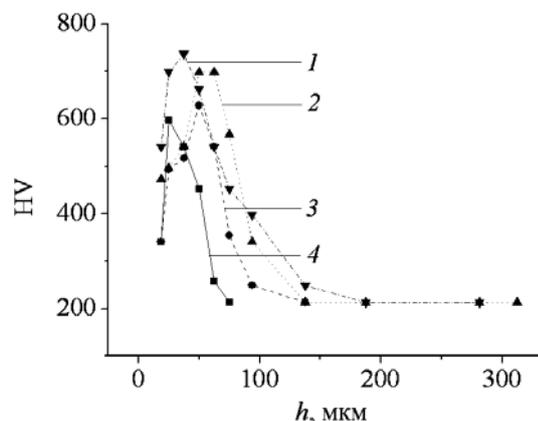


Рис. 4. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 20 после анодной нитроцементации (5 мин, 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) для различных температур обработки:

1 – 950 °С, 2 – 850 °С, 3 – 750 °С, 4 – 650 °С

Fig. 4. Microhardness distribution in the surface layer of steel 20 after anode carbonitriding (5 min, 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) at various treatment temperatures: 1 – 950 °С, 2 – 850 °С, 3 – 750 °С, 4 – 650 °С

В табл. 2 представлены результаты исследования шероховатости поверхности до и после обработки для различных концентраций компонентов электролита и условий обработки.

Таблица 2

Результаты исследования шероховатости поверхности  
Table 2. Data of the surface roughness measurements

№	$C_1$	$C_2$	$T$	$t$	$R_a$
1	10	5	850	5	0,206
2	10	10	850	5	0,205
3	10	15	850	5	0,112
4	5	10	850	5	0,197
5	15	10	850	5	0,103
6	10	10	750	5	0,079
7	10	10	950	5	0,726
8	10	10	850	2	0,310
9	10	10	850	10	0,171
До обработки					0,500

Примечание:  $C_1$  – концентрация  $\text{CH}_3\text{CN}$ , %;  $C_2$  – концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , %;  $T$  – температура обработки, °С;  $t$  – продолжительность обработки, мин;  $R_a$  – среднеарифметическое отклонение профиля поверхности, мкм

Note:  $C_1$  – the concentration of  $\text{CH}_3\text{CN}$ , %;  $C_2$  – the concentration of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , %;  $T$  – the sample temperature, °С;  $t$  – treatment time, min;  $R_a$  – the arithmetic average surface roughness,  $\mu\text{m}$

Увеличение концентрации хлорида аммония и ацетонитрила приводит к снижению шероховатости поверхности, что связано с увеличением скорости анодного растворения. При повышении температуры обработки параметр  $R_a$  возрастает из-за более интенсивного окисления поверхности и образования пористого и неоднородного оксидного слоя. При варьировании продолжительности обработки наименьшая шероховатость поверхности имеет место после 5 мин нитроцементации. При меньшем времени обработки минимальное значение шероховатости не достигнуто, а при большем увеличивается толщина неравномерно образующегося оксидного слоя.

## ВЫВОДЫ

Показана возможность использования ацетонитрила для анодной электролитно-плазменной нитроцементации малоуглеродистой стали в качестве донора азота и углерода. Структура поверхностного слоя после нитроцементации содержит пористый оксидный слой, наружный нитроцементированный слой и внутренний диффузионный слой с повышенной концентрацией углерода. Максимальная твердость наблюдается на глубине 50–100 мкм, что, вероятно, связано с наибольшей суммарной концентрацией азота и углерода в мартенсите.

Предложено описание механизма выделения азота и углерода из исследуемого электролита. Ацетонитрил испаряется в ПГО, адсорбируется на аноде с последующей термодеструкцией, а также восстанавливается до амина с последующим гидролизом до хроматографически обнаруженного в ПГО этанола. Образующиеся аммиак и этанол также адсорбируются на аноде с последующей термодеструкцией. Окисление этанола на аноде до монооксида углерода и атомарного углерода способствует диффузии углерода в сталь.

Изучено влияние концентраций хлорида аммония и ацетонитрила, а также температуры и продолжительности нитроцементации на структурные характеристики модифицированного слоя, которые определяются влиянием оксидного слоя. Показана зависимость прочностных характеристик диффузионных слоев от характера распределения углерода в поверхностном слое. Установлено влияние интенсивности окисления и скорости анодного растворения на шероховатость поверхности. После нитроцементации стали при температурах не более 850 °С в исследуемой группе электролитов наблюдается снижение шероховатости поверхности. При большей температуре неравномерно образующийся оксидный слой повышает шероховатость поверхности.

Источники финансирования: Министерство образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания. Электронно-микроскопические исследования выполнены в ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Ванин В.С., Семенова Г.А.** // Электронная обработка материалов. 1976. № 1. С. 42–43;  
**Vanin V.S., Semenova G.A.** // Elektronnaya Obrabotka Materialov. 1976. N 1. P. 42–43 (in Russian).
2. **Taheri P., Dehghanian Ch.** // Trans. B: Mech. Eng. 2009. V. 16. N 1. P. 87–91.
3. **Aliofkhazraei M., Taheri P., Rouhaghdam A. Sabour, Dehghanian Ch.** // J. Mater. Sci. Technol. 2007. V. 23. P. 665–671.
4. **Hu Z., Xie F., Liu Y., Wu X.** // Mater. Rev. 2008. N 04.
5. **Afsar Kazerooni N., Bahrololoom M.E., Shariat M.H., Mahzoon F. and Jozaghi T.** // J. Mater. Sci. Technol. 2011. V. 27. N 10. P. 906–912.
6. **Belkin P.N., Dyakov I.G., Zhirov A.V., Kusmanov S.A., Mukhacheva T.L.** // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2010. V. 46. N 6. P. 715–720.
7. **Jiang Y.F., Bao Y.F., Yang K.** // J. Iron Steel Res. Int. 2012. V. 19. N 11. P. 39–45.
8. **Дураджи В.Н., Брянцев И.В., Пасинковский Е.А.** // Электронная обработка материалов. 1977. № 2. С. 15–18;  
**Duradzhy V.N., Bryantsev I.V., Pasinkovski E.A.** // Elektronnaya Obrabotka Materialov. 1977. N 2. P. 15–18 (in Russian).
9. **Pang H., Zhang G.-L., Wang X.-Q., Lv G.-H., Chen H., Yang S.-Z.** // Chin. Phys. Lett. 2011. V. 28. N 11. P. 118103.
10. **Nie X., Tsotsos C., Wilson A., Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A.** // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 139. N 2–3. P. 135–142.
11. **Aliev M.Kh., Sabour A., Taheri P.** // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2008. V. 44. N 5. P. 656–660.
12. **Aliofkhazraei M., Taheri P., Sabour A. Rouhaghdam, Dehghanian Ch.** // Mater. Sci. 2007. V. 43. N 6. P. 791–799.
13. **Belkin P., Kusmanov S., Naumov A., Parkaeva Yu.** // Adv. Mater. Res. 2013. V. 704. P. 31–36.
14. **Shen D.J., Wang Y.L., Nash P., Xing G.Z.** // Mater. Sci. Engin. A. 2007. V. 458. P. 240–243.
15. **Ванин В.С., Семенова Г.А.** // Металловедение и термическая обработка металлов. 1965. № 10. С. 47–48;  
**Vanin V.S., Semenova G.A.** // Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov. 1965. N 10. P. 47–48 (in Russian).
16. **Жиров А.В., Дьяков И.Г., Белкин П.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 89–93;  
**Zhirov A.V., D'yakov I.G., Belkin P.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 89–93 (in Russian).
17. **Kusmanov S.A., Belkin P.N., D'yakov I.G., Zhirov A.V., Mukhacheva T.L., Naumov A.R.** // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2014. V. 50. N 2. P. 223–229.
18. **Кусманов С.А., Наумов А.Р., Паркаева Ю.В., Белкин П.Н.** // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 5. С. 47–53;  
**Kusmanov S.A., Naumov A.R., Parkaeva Yu.V., Belkin P.N.** // Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov. 2013. N 5. P. 47–53 (in Russian).

Кафедра химии

Е.В. Ганебных, А.В. Свиридов, Г.И. Мальцев

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ  
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ**(Уральский государственный лесотехнический университет)  
e-mail: [mgj@elem.ru](mailto:mgj@elem.ru)

*Получены изотермы адсорбции никеля из растворов на природных и модифицированных монтмориллонитах. Показано, что процессы адсорбции могут быть описаны с помощью ленгмюровских и S-образных изотерм. Форма изотерм определяется как свойствами поверхности сорбента, так и формами нахождения никеля в водных растворах. Интеркаляция натриевой формы монтмориллонита модификаторами позволяет резко увеличить предельную адсорбцию ионов никеля, а также расширить область значений рН, соответствующих высокой степени извлечения никеля.*

**Ключевые слова:** монтмориллонит, алюмосиликаты, никель, сорбция, интеркаляция

## ВВЕДЕНИЕ

Основная доля отработанных технологических растворов, содержащих ионы тяжелых и цветных металлов, принадлежит предприятиям черной и цветной металлургии [1-3]. Для снижения влияния антропогенной нагрузки на гидросферу промышленных регионов требуется создание замкнутых циклов водоснабжения предприятий за счет глубокой очистки растворов и их повторного использования в технологических процессах [4,5]. В настоящее время эти растворы, как правило, подвергаются известкованию и коагулированию с последующим сбросом в природные водоемы. Альтернативным решением этой проблемы представляется очистка растворов металлов с помощью высокодисперсных (коллоидных) алюмосиликатных реагентов, позволяющих производить обработку растворов в широком диапазоне рН без изменения солевого состава и в отсутствие операций по регенерации сорбентов и концентрированию осадков [6-10]. Ранее нами [11,12] было показано, что эффективность сорбции на высокодисперсных алюмосиликатных сорбентах может быть резко увеличена путем интеркаляционной модификации их поверхности [13]. Синтезированные реагенты представляют собой тонкопористые сорбенты с саморасширяющейся структурой. Закономерности адсорбции ионов металлов на поверхности таких сорбентов изучены крайне недостаточно, хотя представляют большой научный и практический интерес.

Целью работы являлось изучение адсорбции никеля из водных растворов на природных и модифицированных высокодисперсных алюмосиликатах и оценка возможности их использования при регенерации отработанных растворов металлургических производств.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В качестве природных высокодисперсных алюмосиликатов использовали монтмориллониты Курганского и Зырянского месторождений, модификацию поверхности которых осуществляли посредством интеркаляционного синтеза с помощью анионных и амфотерных прекурсоров неорганической и органической природы [11]. Интеркаляция осуществлялась за счет внедрения и закрепления прекурсоров в структуру и межслоевое пространство монтмориллонитов [11,12]. В ходе интеркаляции алюмосиликатов различными по природе прекурсорами наблюдалось резкое изменение их физико-химических свойств (сорбционная способность, адгезия, поверхностный заряд, реология, межчастичное и гетерокоагуляционное взаимодействие).

Для монтмориллонита, где два тетраэдрических кремнекислородных слоя сжимают октаэдрический алюмокислородный слой, закрепление анионов может происходить на поверхности положительно заряженных ребер, а интеркаляция катионов – по отрицательным граням минерала (рис. 1).

Направленный подбор прекурсоров позволяет решать широкий круг практических задач, связанных с использованием высокодисперсных природных сорбентов в технологиях водоочистки.

При разбавлении гидрозоль монтмориллонита самопроизвольно диспергируется до элементарных пакетов толщиной около 10 нм с удельной поверхностью ~600 м<sup>2</sup>/г. Отсюда, большая часть поверхности минерала становится фактически внешней поверхностью, легко доступной для адсорбирующихся из водных растворов компонентов органической и неорганической природы.

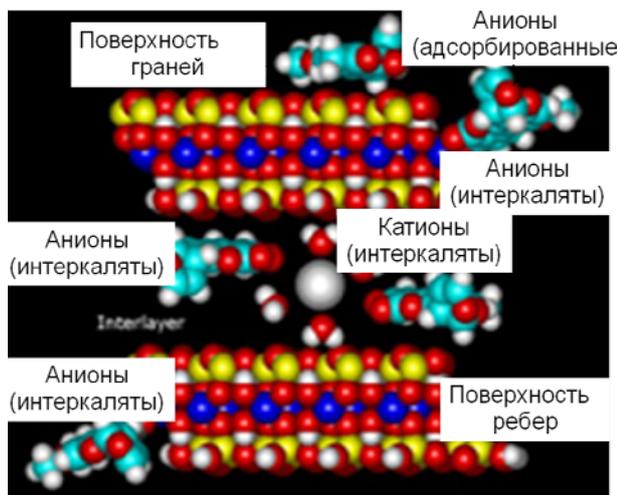


Рис. 1. Схематическое изображение интеркаляционной модификации монтмориллонита  
 Fig. 1. The schematic image of montmorillonite intercalation modification

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами проведенных исследований служили модельные водные растворы сульфата никеля с концентрацией 2–50 мг/дм<sup>3</sup> по катиону и величиной pH 6,0–9,5; а также технологические растворы, содержащие, мг/дм<sup>3</sup>: 1,0–7,0 Ni; 1,0–5,0 Cu; 2,5–10,0 Zn; 1,0–50,0 Fe (общее); с pH 5,5–6,5. Исследования проводили при температуре 20–22 °С.

В работе использованы природные монтмориллониты Черкасского и Зырянского месторождений. Первый этап модификации состоял в обработке растворов кальцинированной содой с целью замещения ионов кальция на ионы натрия. Натриевая форма монтмориллонита отличалась от кальциевой более высокими значениями удельной поверхности и дзета-потенциала частиц и, как следствие, лучшими адсорбционными характеристиками. Опытные образцы сорбентов обозначены, как: ЧБ – Черкасское месторождение (Са-форма); ЧБС – Черкасское месторождение (Na-форма); КБ – Зырянское месторождение (Са-форма); КБС – Зырянское месторождение (Na-форма).

На втором этапе модификации производили интеркаляцию монтмориллонитов в Na-форме с помощью анионных и амфотерных прекурсоров органической и неорганической природы [14].

Эксперименты проводили по следующей методике. В испытуемый раствор при интенсивном перемешивании вносили гидрозолю монтмориллонита в количестве 100 мг/дм<sup>3</sup> по твердой фазе. После установления адсорбционного равновесия в системе при медленном перемешивании в течение 30 мин твердую фазу отделяли центрифугированием, а в фугате определяли остаточное содержание Ni<sup>2+</sup>. Значение pH варьировали в пределах 6,0–9,5.

Анализ растворов показал, что наличие прекурсоров в обработанных растворах не наблюдалось, что свидетельствовало об их прочном закреплении в тонкопористой структуре монтмориллонита.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствие со значениями констант устойчивости гидроксокомплексов никеля [15] рассчитано содержание ионных форм металла в зависимости от pH раствора (рис. 2). На рис. 3 дополнительно представлена зависимость содержания гидроксида никеля (Y, мг/дм<sup>3</sup>) в зависимости от исходной концентрации никеля (X<sub>1</sub>, мг/дм<sup>3</sup>) и величины pH (X<sub>2</sub>). Данная зависимость удовлетворительно описывается полиномом второй степени:

$$Y = 42,6985 - 8,8987X_1 - 4,273X_2 + 0,4531X_1X_2 + 0,4687X_1^2 + 0,0526X_2^2 \quad (1)$$

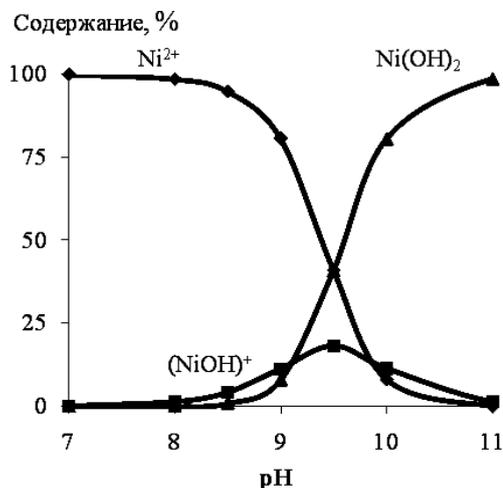


Рис. 2. Зависимость содержания гидроксокомплексов никеля от величины pH раствора  
 Fig. 2. The dependence of nickel hydroxy-complex content on the pH of solution

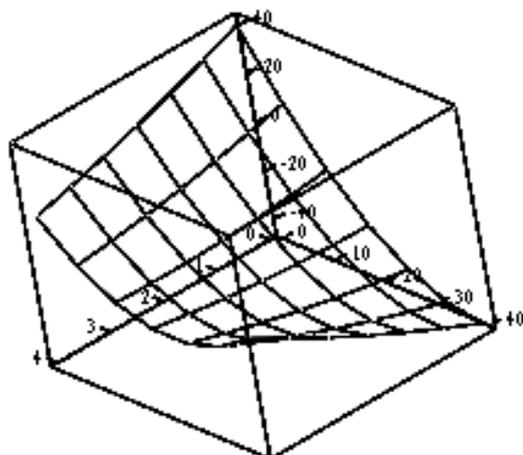


Рис. 3. Зависимость количества Ni(OH)<sub>2</sub> от pH и исходной концентрации никеля  
 Fig. 3. The dependence of the amount of Ni(OH)<sub>2</sub> on pH and on the initial concentration of nickel

Установлены область рН и концентраций, в которой весь никель находится в ионном виде:  $Ni^{2+}$ ;  $NiOH^+$ . Проведенные исследования показали, что в этой области, процесс выделения никеля из растворов (рН 7,0-8,0) на высокодисперсных монтмориллонитах описывается двумя различными видами изотерм адсорбции. Наиболее характерные – изотермы ленгмюровского типа и S-образные изотермы приведены на рис. 4 (а-г).

Характер изотерм адсорбции определяется как физико-химическими свойствами поверхности адсорбентов, так и формами нахождения никеля в растворе [16-20].

Для природного немодифицированного монтмориллонита Зыряновского месторождения характерны S-образные изотермы (рис. 4а). Для природного монтмориллонита Черкасского месторождения и для монтмориллонита, частично (рис. 4в) или полностью (рис. 4г) переведенного в Na-форму, изотермы приобретают ленгмюровский вид.

Различный вид изотерм, по нашему мнению, обусловлен тем, что в природных монтмориллонитах поверхность тонких пор энергетически неравноценна из-за наличия разных по приро-

де адсорбционных участков ( $Ca^{2+}$  и  $Na^+$ ). При полном замещении ионов кальция на натрий в результате модификации поверхность становится энергетически равноценной, заполненной катионами  $Na^+$ . Вследствие этого адсорбция никеля сводится к образованию мономолекулярных поверхностных слоев.

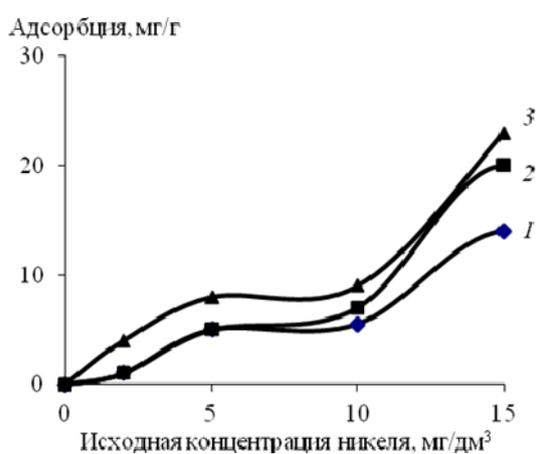
Значения максимальной адсорбции  $A_{\infty}$  и вид изотермы никеля на бентонитах приведены в табл. 1.

При переводе бентонита из кальциевой в натриевую форму меняется вид изотермы адсорбции и возрастает величина максимальной адсорбции  $A_{\infty}$ , которая также увеличивается с ростом рН (табл. 1).

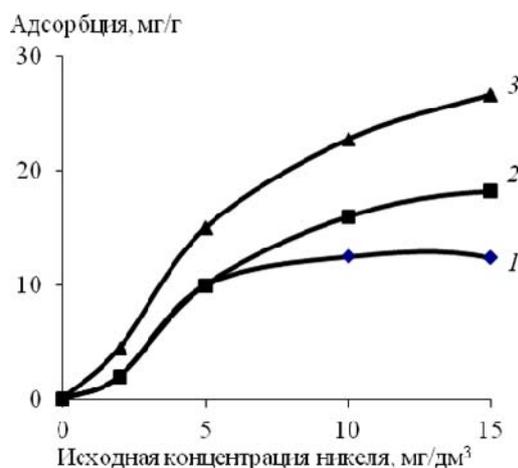
Для расчетов предельной адсорбции на рис. 4 б,в,г использовали уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C},$$

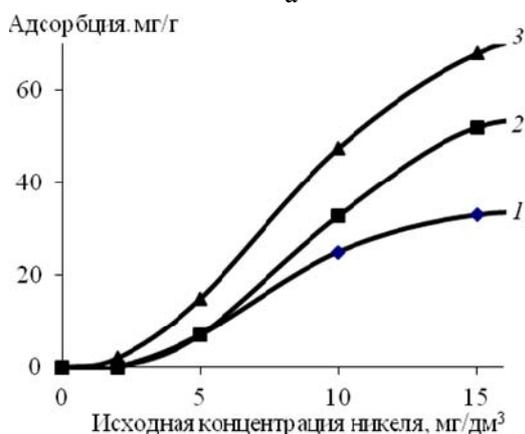
где  $\Gamma$  – величина адсорбции, мг/г;  $\Gamma_{\infty}$  – величина предельной адсорбции, мг/г;  $K$  – константа адсорбционного равновесия,  $дм^3/мг$ ;  $C$  – равновесная концентрация в растворе,  $мг/дм^3$ .



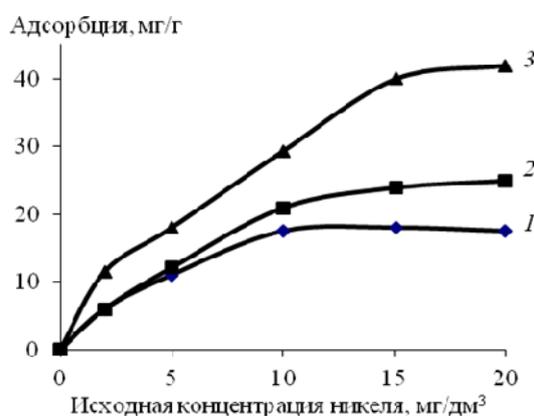
а



б



в



г

Рис. 4. Изотермы адсорбции никеля на образцах КБ (а); ЧБ (б); ЧБС (в); ЧБСГ (г), при значениях рН: 6,0 (1); 6,5 (2); 7,0 (3)  
Fig. 4. The adsorption isotherms of nickel samples KB(a); ЧБ(b); ЧБС(v); ЧБСГ(г) at pH: 6.0(1); 6.5(2); 7.0(3)

Из уравнения Ленгмюра в линейном виде:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}K}$$

графически определили величины предельной адсорбции константы адсорбционного равновесия.

Таблица 1

Значения максимальной адсорбции и вид изотермы никеля на бентонитах

Table 1. The maximum adsorption values and nickel isotherm view on bentonites

Сорбент	Максимальная адсорбция, $A_{\infty}$ , мг/г	Вид изотермы
КБ	14,0 (pH 7,0)	S-образная
	22,0 (pH 7,5)	
	22,0 (pH 8,0)	
ЧБ	12,5 (pH 7,0)	ленгмюровская
	18,0 (pH 7,5)	
	27,0 (pH 8,0)	
КБС	33,0 (pH 7,0)	ленгмюровская
	54,0 (pH 7,5)	
	71,0 (pH 8,0)	
ЧБС	18,0 (pH 7,0)	ленгмюровский
	25,0 (pH 7,5)	
	42,0 (pH 8,0)	

В случае S-образных изотерм, в виду сложности математического определения величин предельной адсорбции, последние определяли приближенно, как максимальные значения адсорбции, полученные в ходе эксперимента и представленные на графиках (рис. 4а).

Из сравнения предельных величин адсорбции следует, что адсорбция на монтмориллоните в Са-форме существенно ниже, чем адсорбция на монтмориллоните в Na-форме. Это и понятно, поскольку замещение противоионов кальция на ионы никеля в структуре монтмориллонита протекает с большими энергетическими затратами, по сравнению с замещением противоионов натрия на ионы никеля.

Дальнейшие исследования сводились к интеркаляции Na-формы монтмориллонита прекурсорами. Часть результатов проведенных исследований представлена на рис. 5.

Из рисунка следует, что наиболее эффективный модификатор поверхности монтмориллонита, позволил существенно увеличить сорбционную емкость по сравнению с Na-формой монтмориллонита. Предельная адсорбция никеля на сорбентах, подвергнутых интеркаляции, достигает 175 мг/г (5,96 мг-экв/г), в то время как предельная адсорбция на сорбентах в Na-форме составляет 55 мг/г (1,87 мг-экв/г).

Следует отметить, что в сравнении с традиционными ионообменными сорбентами синте-

зированные нами нанодисперсные сорбенты обладают большей сорбционной емкостью, например, максимальное значение статической обменной емкости (СОЕ) для микропористого анионита АН-401 составило 4,50–5,62 мг-экв/г [21].

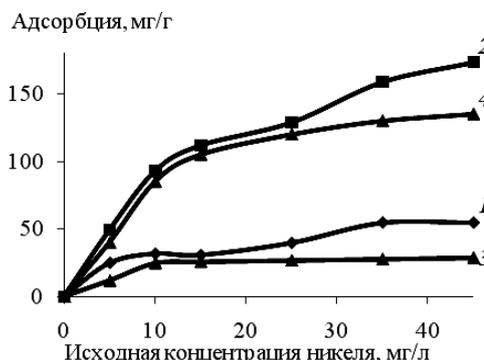


Рис. 5. Изотермы адсорбции никеля из раствора на Na-форме монтмориллонита (1,3) и после интеркаляции модификаторов (2,4) при значениях pH: 7,5 (1,2); 6,0 (3,4)

Fig. 5. Isotherms of nickel adsorption from solution onto the Na form of montmorillonite (1,3) and after the intercalation of modifiers (2,4) at pH: 6.0 (3,4); 7.5 (1,2)

В соответствии с данными, приведенными на рис. 5, ленгмюровский вид изотерм наблюдается и на натриевой и на интеркалированной форме при pH 6,0. При повышении pH ленгмюровский вид изотерм переходит в S-образный. Это явление может быть связано с переходом ионов никеля  $Ni^{2+}$  в гидроксоформы  $NiOH^+$ , и в особенности с интенсификацией процессов поликонденсации различных форм ионов никеля в тонких порах адсорбента.

При  $pH > 8,0$  даже при малых исходных концентрациях никеля происходит поликонденсация приводит к образованию в фазе сорбента гидроксида никеля  $Ni(OH)_2$ . Этот процесс усиливается по мере дальнейшего повышения значений  $pH$  (рис. 6).

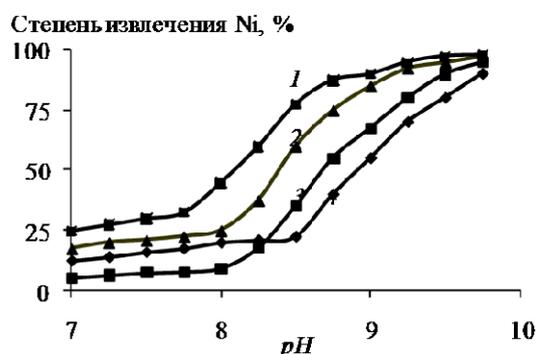


Рис. 6. Зависимость степени извлечения никеля из раствора от pH для КБС (1); ЧБС (2); КБ (3); ЧБ (4)

Fig. 6. The dependence of nickel extraction degree from the solution on pH for KBS (1); CHBS (2); KB (3); CHB (4)

Из рис. 6 также следует, что интеркаляция монтмориллонита позволяет расширить область

значений pH, в которой наблюдается высокая степень извлечения никеля, например, зависимость степени извлечения никеля на поверхности сорбента, модифицированного одним из амфотерных прекурсоров (кривая 5), подтверждает этот факт.

Процесс извлечения металлов из реальных технологических растворов был исследован нами на стоке сложного переменного состава комбинации ОАО «Уралэлектромедь».

Было установлено, что наилучших результатов удается достичь при использовании модифицированного монтмориллонита (доза 65 мг/дм<sup>3</sup>) совместно с флокулянт «Праестол 650 ТР» (0,2 мг/дм<sup>3</sup>) по технологии контактного осветления обрабатываемой воды.

Контактное осветление проводили на загрузке из кварцевого песка, высота загрузки – 210 мм, эквивалентный диаметр зерен кварцевого песка 1,5-2 мм, диаметр колонки 30 мм, скорость фильтрования 2,5 дм<sup>3</sup>/ч.

Приведенные в табл. 2 результаты наглядно показывают высокую эффективность выделения из стока целого спектра тяжелых цветных металлов. Остаточные концентрации металлов соответствуют нормативам сброса в окружающую среду. Для сравнения приведены результаты обработки, достигаемые по известной и широко распространенной технологии известкования.

**Таблица 2**

**Результаты контактного осветления технологических растворов**  
**Table 2. Results of contact brightening the technological solutions**

Обработка	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>				pH
	Cu, Ni	Zn	Mn	Fe	
Исходная вода	0,4-0,3	0,2	0,2	0,3	8,50
Известь 20 мг/дм <sup>3</sup>	0,21-0,22	0,02	0,049	0,10	9,75
ИКБС	<0,01	0,003	0,010	0,03	8,65

Таким образом, в данной работе показана возможность получения эффективных адсорбентов с высокой сорбционной емкостью на основе природного сырья. Модифицированные монтмориллониты могут быть использованы в широком диапазоне значений pH и при различном солесодержании в традиционных схемах водоочистки и водоподготовки.

## ВЫВОДЫ

Получены изотермы адсорбции никеля на природных и модифицированных методом интеркаляции монтмориллонитах. Показано, что процессы адсорбции могут быть описаны с помощью ленгмюровских и S-образных изотерм. Форма изо-

терм определяется как свойствами поверхности сорбента, так и формами нахождения никеля в водных растворах.

При переводе монтмориллонита из кальциевой в натриевую форму увеличивается его удельная поверхность и, соответственно, предельная адсорбция. Перевод монтмориллонита из кальциевой в натриевую форму приводит к изменению вида изотерм (от S-образной к ленгмюровской) вследствие изменения состава активных участков поверхности сорбента.

Интеркаляция натриевой формы монтмориллонита анионными и амфотерными прекурсорами позволяет резко увеличить предельную адсорбцию ионов никеля, а также расширить область значений pH, соответствующих высокой степени извлечения никеля. Эти эффекты могут быть объяснены интенсификацией процессов адсорбции и поликонденсации в тонких порах сорбента за счет увеличения энергетического сродства между активными участками поверхности и ионами адсорбтива.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Иванов А.В., Коган Б.С., Орехова А.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 3. С. 128–131;  
**Ivanov A.V., Kogan B.S., Orekhova A.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim.Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 3. P. 128–131 (in Russian).
2. **Анциферов Е.А., Дударева Г.Н., Соболева А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 96–100;  
**Antsiferov E.A., Dudareva G.N., Soboleva A.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim.Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 1. P. 96–100 (in Russian).
3. **Дубкова Е.А., Натареев С.В., Никифорова Т.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 11. С. 124–127;  
**Dubkova E.A., Natareev S.V., Nikiforova T.E.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim.Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 11. P. 124–127 (in Russian).
4. **Дубкова Е.А., Натареев С.В., Никифорова Т.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 101–104;  
**Dubkova E.A., Natareev S.V., Nikiforova T.E.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim.Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 2. P. 101–104 (in Russian).
5. **Долбня И.В., Карпенко А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 88–91;  
**Dolbnya I.V., Karpenko A.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 1. P. 88–91 (in Russian).
6. **Вельбой М.А., Владимирцева Е.Л., Григорьева А.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 3. С. 81–85;  
**Velboy M.A., Vladimirtseva E.L., Grigoriev A.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 3. P. 81–85 (in Russian).
7. **Агафонов А.В., Арбузников В.В., Бутман М.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 12. С. 68–73;

- Agafonov A.V., Arbuznikov V.V., Butman M.F.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol.* 2013. V. 56. N 12. P. 68–73 (in Russian).
8. **Ионов С.Г., Калашник А.В., Кошина Н.А.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 12–16;  
**Ionov S.G., Kalashnik A.V., Koshina N.A.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol.* 2013. V. 56. N 7. P. 12–16 (in Russian).
  9. **Пармон В.Н., Чесноков В.В., Чичкань А.С.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 122–126;  
**Parmon V.N., Chesnokov V.V., Chichkan A.S.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol.* 2013. V. 56. N 7. P. 122–126 (in Russian).
  10. **Улитин М.В., Фёдорова А.А., Шаронов Н.Ю.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 58–63;  
**Ulitin M.V., Fedorov A.A., Sharonov N.Yu.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol.* 2014. V. 57. N 2. P. 58–63 (in Russian).
  11. **Свиридов В.В.** Пат. РФ. № 2118296. 1995;  
**Sviridov V.V.** RF Patent N 2118296. 1995 (in Russian).
  12. **Ермаков Д.В., Свиридов А.В., Ибатулина Ю.Р.** // *Изв. Челябинск. науч. центра.* 2004. № 1 (22). С. 164–168;  
**Ermakov D.V., Sviridov A.V., Ibatulina Yu.R.** // *Izv. Chelyabinskogo Nauchnogo Tsentra.* 2004. N 1 (22). P. 164–168 (in Russian).
  13. **Лен Ж.-М.** *Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы.* Новосибирск: Наука. 1998. 334 с.;  
**Lehn J.-M.** *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives.* Novosibirsk: Nauka. 1998. 334 p. (in Russian).
  14. **Овчаренко Ф.Д., Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И.** // *Укр. хим. ж.* 1975. Т. 41. № 1. С. 5–10;  
**Ovcharenko F.D., Polyakov V.E., Tarasevich Yu.I.** // *Ukrain. Khim. Zhurn.* 1975. V. 41. N 1. P. 5–10 (in Russian).
  15. **Лурье Ю.Ю.** *Справочник по аналитической химии.* М.: Химия. 1971. 456 с.
  - Lurie Y.Y.** *Handbook on Analytical Chemistry.* М.: Химия. 1971. 456 p. (in Russian).
  16. **Климова Г.М., Тарасевич Ю.И.** // *Химия и технология воды.* 1992. Т. 14. № 12. С. 929–934;  
**Klimova G.M., Tarasevich Yu.I.** // *Khimiya i tekhnologiya vody.* 1992. V.14. N 12. P. 929–934 (in Russian).
  17. **Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.** *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах.* М.: Атомиздат. 1979. 192 с.;  
**Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M.** *Hydrolysis of metal ions in dilute solutions.* M: Atomizdat. 1979. 192 p. (in Russian).
  18. **Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.** *Адсорбция на глинистых минералах.* Киев: Наукова думка. 1975. 352 с.;  
**Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D.** *Adsorption on clay minerals.* Kiev: Naukova Dumka. 1975. 352 p. (in Russian).
  19. **Тарасевич Ю.И.** *Природные сорбенты в процессах очистки воды.* Киев: Науковадумка. 1981. 208 с.;  
**Tarasevich Yu.I.** *Natural sorbents in water treatment processes.* Kiev: Naukova Dumka. 1981. 208 p. (in Russian).
  20. **Свиридов В.В.** *Поверхностное концентрирование истинно- и коллоидно- растворенных веществ на границе раздела раствор – воздух.* Автореф. дисс... д.х.н. М.: 1987. 32 с.;  
**Sviridov V.V.** *Surface concentration and true colloidal solutes at the interface solution–air.* Extended abstract of doctor dissertation for chemical science. M.: 1987. 32 p. (in Russian).
  21. **Формазюк Н.И., Марков В.Ф., Макурин Ю.Н., Иванов П.Н., Брусницина Л.А., Двойнин В.И.** *Очистка промышленных стоков от тяжелых металлов. Учебное пособие.* Екатеринбург. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2005. 85 с.;  
**Formazyuk N.I., Markov V.F., Makurin Yu.N., Ivanov P.N., Brusnitsina L.A., Dvoynin V.I.** *Purification of industrial sewage from heavy metals. Tutorial.* Ekaterinburg, GOU VPO UGTU-UPI. 2005. 85 p. (in Russian).

Кафедра химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов

А.А. Липин, А.Г. Липин, А.В. Шибашов

**СИНТЕЗ ПОЛИАКРИЛАМИДА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА**(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: piaxt@isuct.ru

*Проведены экспериментальные исследования двухстадийного процесса синтеза полиакриламида. На первом этапе полимеризация акриламида, инициированная окислительно-восстановительной системой, проводится в концентрированных водных растворах в изотермических условиях. На второй стадии полимеризация совмещается с сушкой продукта. Определены условия, при которых полимеризация опережает процесс удаления воды из реакционной системы.*

**Ключевые слова:** акриламид, полиакриламид, полимеризация, раствор, сушка

Полиакриламид и сополимеры акриламида благодаря уникальному комплексу свойств широко используются в качестве загустителей, пленкообразователей, стабилизаторов суспензий, шликтующих препаратов в текстильной промышленности, коагулянтов и флокулянтов, агентов, снижающих гидравлическое сопротивление, структурообразователей почв, защитных реагентов в буровой технике.

Синтез водорастворимых полимеров полимеризацией в концентрированных водных растворах мономеров является высокоэффективным и экологически безопасным процессом. Этот способ имеет ряд известных преимуществ перед суспензионной и эмульсионной полимеризацией, к которым, в частности, относятся сокращение расхода мономера за счет исключения образования латекса и потерь с водой, более полное использование теплоты реакции, снижение трудозатрат за счет уменьшения числа отдельных операций. Кроме того, при этом не требуется применения большого количества обессоленной воды, диспергаторов и очистки сточных вод.

Процесс синтеза полиакриламида уже являлся предметом многих исследований [1,2], однако результаты опытов, проведенных в классическом виде, далеко не всегда можно применить к условиям реальной технологии, когда процесс проводится до глубоких степеней превращения исходного мономера. При этом реакционная масса изменяет свое состояние от жидкого до каучукоподобного и твердого.

При переходе к синтезу в концентрированных водных растворах исходных мономеров появляются определенные трудности, вызванные протеканием полимеризации на заключительной стадии в высоковязкой среде. Использование оборудования, в котором конструктивно решена за-

дача транспортировки высоковязкой реакционной массы, не решает проблему [3,4]. В этих условиях существенно возрастает роль диффузионных процессов, и диффузия лимитирует не только реакции обрыва цепи и инициирования, но и все элементарные реакции. Скорость полимеризации снижается настолько, что в ряде случаев не удается достигнуть требуемых степеней превращения мономеров.

Одним из путей преодоления этих трудностей является совмещение процесса полимеризации до глубоких степеней превращения с удалением растворителя из форполимера. Такой технологический прием позволяет сократить длительность технологического цикла. Кроме того, снижаются затраты энергии на сушку, так как часть влаги испаряется за счет теплоты реакции полимеризации [5].

Традиционно полимеризацию акриламида проводят в 6÷8 %-ном водном растворе. В наших опытах использовались водные растворы с содержанием 30÷40 % акриламида. Реакция инициировалась окислительно-восстановительной системой: персульфат калия-тиосульфат натрия (ПСК-ТСН). Применение окислительно-восстановительной системы вместо инициатора перекисного типа позволяет проводить синтез при значительно более низкой температуре.

Остаточное содержание мономера определялось бромид-броматным методом [6], кинематическая вязкость 0,5 %-го водного раствора реакционной массы – с помощью вискозиметра типа ВПЖ. Процесс полимеризации осуществлялся в интервале температур (20÷40) °С и концентраций инициаторов: ПСК ( $1,1 \cdot 10^{-3} \div 4,4 \cdot 10^{-3}$ ) моль/л, ТСН ( $1,6 \cdot 10^{-3} \div 6,4 \cdot 10^{-3}$ ) моль/л.

На рис. 1, 2 представлены зависимости степени превращения исходного мономера и вязкости 0,5%-го водного раствора реакционной мас-

сы от продолжительности полимеризации при различных температурах проведения процесса. Из этих кривых видно, что для каждой температуры существует некоторое значение степени превращения, при превышении которого скорость полимеризации быстро уменьшается. Это можно объяснить диффузионным ограничением элементарных реакций, усиливающимся с ростом вязкости реакционной массы. Косвенно это подтверждается тем, что характерное значение степени превращения увеличивается с ростом температуры процесса, а значит со снижением вязкости реакционной среды.

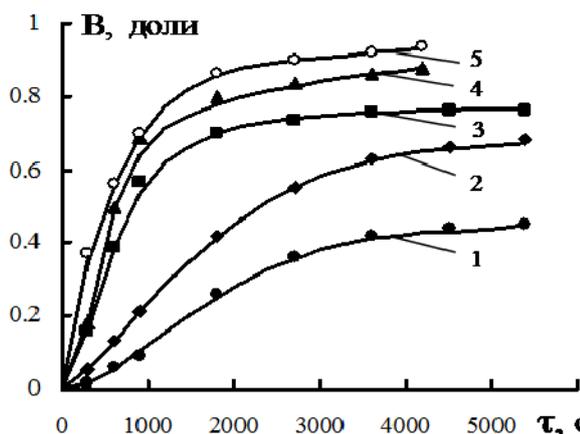


Рис. 1. Зависимость степени превращения от времени полимеризации при различных температурах проведения процесса. Концентрации: ПСК –  $4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л; ТСН –  $3,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Температура процесса ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1– 20; 2 – 25; 3 – 30; 4 – 35; 5 – 40

Fig. 1. The monomer conversion vs polymerization time at different process temperatures. The concentration of potassium persulfate is  $4.4 \cdot 10^{-3}$  mole/l; the concentration of sodium thiosulfate is  $3.2 \cdot 10^{-3}$  mole/l. Process temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1– 20; 2 – 25; 3 – 30; 4 – 35; 5 – 40

На рис. 3 приведены зависимости степени превращения и вязкости 0,5 %-го водного раствора реакционной массы от температуры синтеза, достигаемые к моменту времени 3600 с. Из графиков этого рисунка следует, что с увеличением температуры степень превращения монотонно возрастает, а кривая изменения вязкости имеет максимум при  $30^{\circ}\text{C}$ . Поскольку при температуре выше  $30^{\circ}\text{C}$  вязкость раствора снижается, не смотря на рост степени превращения, можно сделать вывод, что это обусловлено существенным уменьшением молекулярной массы получаемого полимера.

Таким образом, при оптимальной с точки зрения синтеза высокомолекулярного полимера температуре  $30^{\circ}\text{C}$  степень превращения мономера не превышает 80 %. Поэтому на втором этапе приготовленный при этой температуре форполимер, имеющий желатинообразное состояние, на-

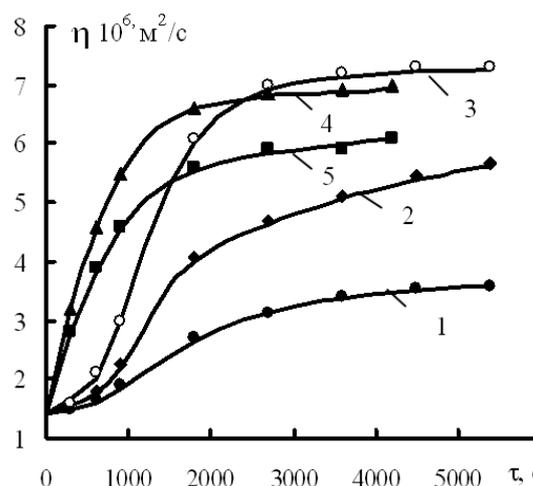


Рис. 2. Зависимость вязкости 0,5 %-го раствора реакционной массы от времени полимеризации при различных температурах проведения процесса. Концентрации: ПСК –  $4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л; ТСН –  $3,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л; температура процесса ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1– 20; 2 – 25; 3 – 30; 4 – 35; 5 – 40

Fig. 2. The viscosity of the reaction mass of 0.5 % solution vs polymerization time at different process temperatures. The concentration of potassium persulfate is  $4.4 \cdot 10^{-3}$  mole/l; the concentration of sodium thiosulfate is  $3.2 \cdot 10^{-3}$  mole/l. Process temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1– 20; 2 – 25; 3 – 30; 4 – 35; 5 – 40

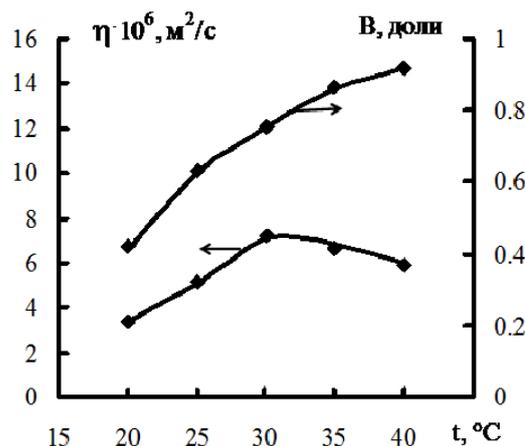


Рис. 3. Зависимости вязкости 0,5 %-го раствора реакционной массы и степени превращения от температуры процесса полимеризации. Концентрации: ПСК –  $4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л; ТСН –  $3,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Время процесса 3600 с

Fig. 3. The viscosity of the reaction mass of 0.5 % solution and the monomer conversion vs polymerization temperature. The concentration of potassium persulfate is  $4.4 \cdot 10^{-3}$  mole/l; the concentration of sodium thiosulfate is  $3.2 \cdot 10^{-3}$  mole/l. The process time is 3600 s

носился на металлические пластины равномерным слоем толщиной 10 мм. Дальнейшая полимеризация, с одновременным удалением растворителя из реакционной массы, осуществлялась в сушильной камере с естественной конвекцией. Температура полимера измерялась с помощью термопары, помещенной в один из образцов. На рис. 4 представлены экспериментальные данные изменения основных параметров процесса во времени.

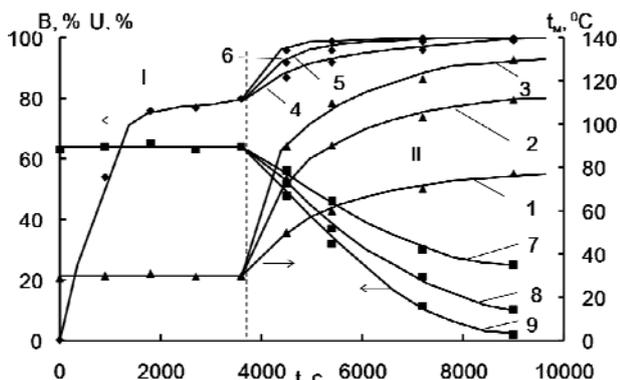


Рис. 4. Изменение температуры (1, 2, 3), степени превращения мономера (4, 5, 6) и влажности реакционной массы (7, 8, 9) в процессе синтеза полиакриламида. Температура сушки: 1, 4, 7 – 90 °С; 2, 5, 8 – 115 °С; 3, 6, 9 – 130 °С  
 Fig. 4. The temperature (1, 2, 3), the monomer conversion (4, 5, 6) and the reaction mass humidity (7, 8, 9) change during polyacrylamide synthesis. The drying temperature is: 1, 4, 7 – 90 °С; 2, 5, 8 – 115 °С; 3, 6, 9 – 130 °С

Начальный участок кинетических кривых (4,5,6) показывает, что в изотермических условиях ( $t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) по достижении степени превращения около 80 % реакция практически останавливается, что обусловлено диффузионными ограничениями, вследствие высокой вязкости реакционной массы. Повышение температуры на втором этапе процесса приводит к возрастанию скоростей трансляционной и сегментальной диффузии. В этих условиях полимеризация протекает до полного исчерпания мономера и существенно опережает процесс сушки. Температурные зависимости (1,2,3) и кривые сушки (7,8,9) имеют вид, характерный для процесса, лимитированного внутридиффузионным сопротивлением. Повышение температуры со 115 °С до 130 °С сокращает время сушки до влажности 10 % приблизительно в 1,3 раза.

Экспериментальные данные по кинетике процесса сушки обработаны с помощью уравнения [7]:

$$dU/dt = -k \cdot (U - U_p), \quad (1)$$

где  $U$  – влажность материала, кг вл./кг а.с.в.;  $k$  – коэффициент скорости сушки,  $\text{с}^{-1}$ ;  $U_p$  – равновесная влажность, кг вл./кг а.с.в.;  $\tau$  – время, с.

Получены выражения для расчёта коэффициента скорости сушки и равновесной влажности полиакриламида:

$$k_c = 0,026 \cdot \exp(-414,3/t_c), \quad (2)$$

$$U_p = \exp(0,591 - 6,4 \cdot 10^{-6} t_c^3), \quad (3)$$

здесь  $t_c$  – температура сушки,  $t_c \in [80; 130]\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Проведенные исследования показали, что применение совмещенных процессов полимеризации и сушки на заключительной стадии получения водорастворимых полимеров акрилового ряда весьма эффективно. Этот прием позволяет сократить общее время технологического цикла и получать полимеры с требуемыми качественными показателями.

Работа выполнена в лаборатории “Тепло-массообмен в химически реагирующих средах” НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-08-31273 мол\_а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А.** Полиакриламид. Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия. 1992. 192 с.;  
**Abramova L.I., Baiyburdov T.A., Grigoryan E.P., Zilberman E.N., Kurenkov V.F., Myagchenkov V.A.** Polyacrylamide. Ed. V.F. Kurenkov. M.: Khimiya. 1992. 192 p. (in Russian).
2. **Орлянский В.М., Новаков И.А., Навроцкий А.В., Орлянский М.В.** // Хим. пром-ть сегодня. 2009. № 8. С. 11-15;  
**Orlyanskiy V.M., Novakov I.A., Navrotskiy A.V., Orlyanskiy M. V.** // Khim. Prom-st. Segodnya. 2009. N 8. P. 11-15 (in Russian).
3. **Липин А.Г., Моторин А.А., Федосов С.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 2. С. 69-73;  
**Lipin A.G., Motorin A.A., Fedosov S.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 2. P. 69-73. (in Russian).
4. **Липин А.Г., Бубнов В.Б., Волкова Г.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 2. С. 126-128;  
**Lipin A.G., Bubnov V.B., Volkova G.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 2. P. 126-128. (in Russian).
5. **Шубин А.А., Липин А.Г., Бубнов В.Б., Лебедев В.Я.** Патент РФ №2192434 // Б.И. 2002. № 31;  
**Shubin A.A., Lipin A.G., Bubnov V.B., Lebedev V.Ya.** RF Patent N 2192434 // B.I. 2002. N 31. (in Russian).
6. **Кастерина Т.Н., Калинина Л.С.** Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: Госхимиздат. 1963. 284 с.;  
**Kasterina T.N., Kalinina L.S.** Chemical methods of studies of resins and plastics. M.: Goskhimizdat. 1963. 284 p. (in Russian).
7. **Сажин Б.С., Сажин В.Б.** Научные основы техники сушки. М.: Наука. 1997. 448 с.  
**Sazhin B.S., Sazhin V.B.** Scientific foundations of drying technique. M.: Nauka. 1997. 448 p. (in Russian).

А.В. Бабкин, Э.М. Эрдни-Горяев, А.В. Солопченко, А.В. Кепман

**ИНФУЗИОННЫЕ БИСМАЛЕИМИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)  
e-mail: shornikova@inunit.ru

*Исследованы различные составы связующих на основе бисмалеимидных смол. Разработан состав и режим отверждения инфузионного связующего. Изучены физико-механические свойства полимерной матрицы и полимерных композиционных материалов на основе разработанного бисмалеимидного связующего.*

**Ключевые слова:** бисмалеимидные связующие, инфузия, механическая прочность, трещиностойкость

Бисмалеимидные (БМИ) связующие благодаря высокой температуре стеклования ( $T_g$ ) широко используются в качестве полимерных матриц для производства изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ), эксплуатирующихся при температурах до  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

БМИ связующие находят применение в нише между относительно низкотемпературными эпоксидными системами, позволяющими получать изделия из ПКМ с максимальной температурой эксплуатации до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  и термореактивными полиимидными матрицами с термостойкостью  $350\text{...}450\text{ }^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что технология формования изделий из ПКМ на основе бисмалеимидных связующих практически не отличается от технологии переработки широко распространенных эпоксидных смол. Одной из причин повышенного интереса к БМИ связующим является отсутствие выделения газообразных продуктов при их отверждении в отличие от полиимидных матриц, в процессе полимеризации которых выделяется вода и другие летучие продукты.

В процессе термоиндуцированной радикальной гомополимеризации [1] происходит отверждение бисмалеимидов с образованием шитых полимеров с температурой стеклования около  $400\text{ }^\circ\text{C}$  [2]. Получаемые таким образом полимеры обладают высокой хрупкостью, существенно ограничивающей их применение в качестве полимерных матриц для ПКМ. Кроме того, исходные бисмалеимиды представляют собой порошки с высокой температурой плавления, что существенно затрудняет их переработку в конечные изделия из ПКМ. По этой причине бисмалеимиды в чистом виде практически не применяются.

Широкое практическое применение находят бисмалеимидные связующие, состоящие из бисмалеимидных мономеров и реакционноспособных разбавителей, которые не только увеличивают ударную прочность конечных полимеров, но

и снижают вязкость системы. Идеальными разбавителями являются аллильные модификаторы на основе бисфенола А, такие как диаллилбисфенол А (ДАБА) и диаллиловый эфир бисфенола А [3]. Они находятся в жидком состоянии при комнатной температуре и вступают в реакцию с бисмалеимидами.

Аллильная группа реагирует с двойной связью бисмалеимида по реакции Альтер-ене, при этом происходит рост цепи и образуется линейный олигомер. Полученный олигомер далее реагирует с избытком бисмалеимида по реакциям Дильса-Альдера и Вагнера-Яурега с образованием сетчатого полимера [4,5]. Такие сополимеры обладают более высокими ударными характеристиками, поскольку их плотность сшивки меньше, чем у полимеров на основе чистых бисмалеимидов. Вязкость смесей БМИ/ДАБА позволяет использовать их в качестве связующих для получения ПКМ методом вакуумной инфузии.

Суть получения изделий из ПКМ методом вакуумной инфузии заключается в пропитке под вакуумом пакета сухого армирующего наполнителя жидкими связующими с вязкостью  $200\text{...}500\text{ мПа}\cdot\text{с}$ . Качественное проведение всех технологических операций изготовления изделий из ПКМ методом вакуумной инфузии позволяет получать изделия, не отличающиеся по физико-механическим свойствам от изделий, получаемых методом автоклавного формования препрегов. При этом технология вакуумной инфузии обладает рядом преимуществ по сравнению с автоклавным формованием, в частности, более низкой стоимостью производства и возможностью получения изделий с высокой степенью интеграции конструкции.

В рамках данной работы были рассмотрены различные смеси на основе МДАБМИ, ТДАБМИ и ДАБА с целью подбора оптимального состава для получения инфузионного БМИ связующего.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы и оборудование

Все соединения были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. Компоненты БМИ связующих, смеси 1,1'-(метилен(4,1-фенилен))бис(1Н-пиррол-2,5-дион) (МДАБМИ), 1,1'-(4-метил-1,3-фенилен)бис(1Н-пиррол-2,5-дион) (ТДАБМИ), 4,4'-(пропан-2,2-диил)бис(2-аллилфенол) (ДАБА) были получены от HOS-Technik GmbH (Австрия). Углеродное волокно марки HTA 3К было получено от Toho Tenax Europe GmbH.

Химические формулы использованных веществ показаны на рис. 1.

Механические испытания образцов связующих и элементарных образцов ПКМ проводили на испытательных машинах Hounsfield H100KS, Hounsfield H5KS и Instron 5985. Вязкость определяли на вискозиметре Brookfield CAP 2000+. Температура стеклования измеряли методом термомеханического анализа на приборе Netzsch TMA 402.

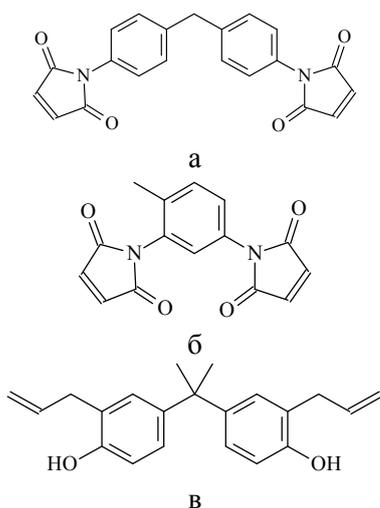


Рис. 1. Компоненты БМИ связующих: а - МДА-БМИ, б - ТДА-БМИ, в - ДАБА  
Fig. 1. BMI resin components

### Методика приготовления связующего

В лабораторный реактор LR 2000 ИКА® загружали смесь ДАБА, МДАБМИ и ТДАБМИ. Затем смесь нагревали до 130 °С при пониженном давлении для удаления летучих примесей и перемешивали до получения прозрачного, однородного раствора янтарно-коричневого цвета. Затем связующее переливали в три формы из нержавеющей стали, покрытые разделительным составом для получения плоских пластин полимеров толщиной 2, 3 и 4 мм. Отверждение проводили по следующему режиму:

- 1) нагрев до 180 °С со скоростью 2 °С/мин;
- 2) выдержка при 180 °С в течение 3 ч;

- 3) нагрев до 230 °С со скоростью 0,5 °С/мин;
- 4) выдержка при 230 °С в течение 4 ч;
- 5) охлаждение до комнатной температуры со скоростью 2 °С/мин.

Из полученных пластин на трехкоординатном гравировальном станке вырезали элементарные образцы для проведения физико-механических испытаний полученных образцов полимеров.

### Изготовление ПКМ методом вакуумной инфузии

На оснастке из нержавеющей стали, покрытой разделительным составом, собирали технологический пакет, включающий следующие слои: углеродная ткань саржа 2×2 с поверхностной плотностью 200 г/м<sup>2</sup> на основе углеродного волокна марки HTA 3К, жертвенная ткань, распределительная сетка, вакуумная пленка. Пропитку технологического пакета проводили при 120 °С с последующим отверждением по режиму:

- 1) нагрев до 180 °С со скоростью 2 °С/мин;
- 2) выдержка при 180 °С в течение 3 ч;
- 3) охлаждение до комнатной температуры со скоростью 2 °С/мин.

После охлаждения образец ПКМ извлекали из технологического пакета и постотверждали по следующему режиму:

- 1) нагрев до 230 °С со скоростью 0,5 °С/мин;
- 2) выдержка при 230 °С в течение 4 ч;
- 3) охлаждение до комнатной температуры со скоростью 2 °С/мин.

### Проведение испытаний

Образцы отвержденных связующих были испытаны в соответствии со следующими стандартами. Критическую скорость высвобождения энергии деформации  $G_{IC}$  и критический коэффициент интенсивности напряжений определяли в соответствии с ASTM D5045 с использованием трехточечного изгиба образцов размером 50×104 мм. После подготовки образцов требуемого размера на них производили надрез длиной 2 мм для инициации трещины.

Прочность на изгиб и модуль упругости измеряли в соответствии с ASTM D790, используя трехточечный изгиб образцов размером 100×10×3 мм. Предел прочности при растяжении и модуль упругости измеряли в соответствии с ASTM D638. Из образцов вырезали лопатки с размером рабочей области 200×20×2мм.

Элементарные образцы ПКМ были испытаны в соответствии со следующими стандартами. Сдвиг в плоскости измеряли в соответствии с ASTM D3518. Межслоевой сдвиг измеряли в соответствии с ASTM D2344. Результаты механических характеристик определяли как среднее значение при измерении не менее пяти образцов.

Температура стеклования отвержденных полимеров была измерена в интервале от 100 до 300 °С на ТМА 402 при скорости нагрева 10 °С/мин. Испытания проводили на образцах размером 10×2×1 мм.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены значения вязкости различных смесей на основе МДАБМИ, ТДАБМИ и ДАБА, а также температуры стеклования соответствующих отвержденных систем.

Таблица 1

Свойства различных смесей на основе БМИ и ДАБА  
Table 1. Properties of various mixtures based on BMI and DABA

МДАБМИ, моль	ДАБА, моль	ТДАБМИ, моль	Вязкость при 105 (120) °С, мПа·с	T <sub>g</sub> , °С	n БМИ/ n ДАБА
1,72	1,00	0,00	131 (120 °С)	262	1,72
1,29	1,00	0,00	262	256	1,29
1,21	1,00	0,00	250	255	1,21
1,03	1,00	0,00	166	252	1,03
0,86	1,00	0,00	141	241	0,86
0,69	1,00	0,00	94	212	0,69
0,00	1,00	2,19	1284 (120 °С)	275	2,19
0,00	1,00	1,64	347 (120 °С)	272	1,64
0,00	1,00	1,31	341	265	1,31
0,00	1,00	1,09	206	260	1,09
0,56	1,00	0,71	206	263	1,27
0,28	1,00	1,07	231	265	1,35
0,84	1,00	0,36	188	262	1,20
0,56	1,00	0,84	231	263	1,40
1,18	1,00	0,03	206	263	1,21
1,15	1,00	0,08	184	262	1,22
1,09	1,00	0,15	188	264	1,24
1,12	1,00	0,11	184	262	1,23

Как видно из данной табл. 1, варьирование состава приводит к изменению вязкости смеси и температуры стеклования отвержденного полимера в довольно широком интервале. Особенно большое влияние на эти параметры оказывает наличие и количество толуолдиаминбисмалеимида (ТДАБМИ). В образцах с наибольшим содержанием ТДАБМИ наблюдаются самые высокие показатели по вязкости и температуре стеклования.

На рис. 2 представлена зависимость температуры стеклования отвержденной смеси от соотношения компонентов МДАБМИ и ДАБА. Быстрый рост температуры стеклования при соотношении nМДАБМИ/nДАБА ≤ 1 показывает, что в данных условиях происходит рост цепи. Дальнейшее увеличение количества МДАБМИ приводит к образованию сетчатого полимера и, как следствие, плавному изменению температуры стеклования.

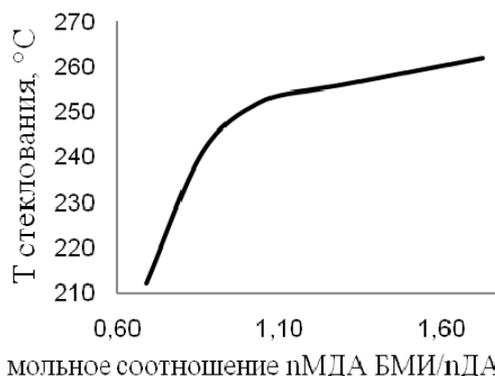


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от состава смеси  
Fig. 2. The dependence of glass transition temperature on the mixture composition

Также на температуру стеклования отвержденного полимера сильное влияние оказывает режим отверждения. На рис. 3 показано, что с увеличением температуры постотверждения возрастает температура стеклования. При этом образование более плотной сшивки при постотверждении приводит к снижению критической скорости высвобождения энергии деформации G<sub>IC</sub>.

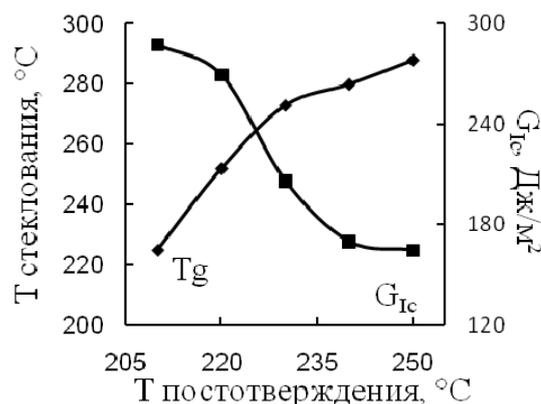


Рис. 3. Зависимости G<sub>IC</sub> и температуры стеклования от температуры постотверждения  
Fig. 3. The dependence of the G<sub>IC</sub> and glass transition temperature on the post cure temperature

Таблица 2

Свойства отвержденных систем  
Table 2. Properties of cured systems

№	МДАБМИ/ТДАБМИ/ДАБА	σ <sup>+</sup> , МПа	σ <sub>изг</sub> , МПа	G <sub>IC</sub> , Дж/м <sup>2</sup>	K <sub>IC</sub> , МПа·м <sup>2</sup>	T <sub>g</sub> , °С
I	0,6/0,6/1	63	150	206	0,833	273
II	0,7/0,7/1	106	150	234	0,859	287
III	0,8/0,8/1	85	167	179	0,819	278
IV	1,2/0,3/1	84	152	197	0,75	270
V	1,4/0,8/1	40	117	162	0,761	293

На нескольких составах, приведенных в табл. 1, были изготовлены образцы для проведения механических испытаний. Результаты испы-

таний приведены в табл. 2. На примере первых 3-х образцов можно отметить, что с увеличением содержания БМИ компонентов в смеси физико-механические свойства сначала улучшаются, а затем происходит падение прочностных характеристик. Из данной таблицы видно, что состав II показывает наилучшие результаты среди представленных образцов.

Как видно из рис. 4, состав II также обладает вязкостью менее 500 мПа·с при температуре выше 100 °С и достаточным временем жизни при температуре переработки (технологическим окном более 1,5 ч).

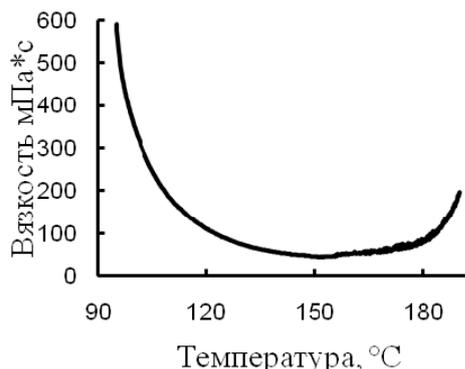


Рис. 4. Изменение вязкости смеси МДАБМИ/ГДАБМИ/ДАБА (состав II)  
Fig. 4. Viscosity change

Таблица 3

**Прочностные свойства ПКМ**

**Table 3. Strength properties of the composite materials**

Наименование связующего	Межслоевой сдвиг, МПа	Сдвиг в плоскости, МПа
БМИ	84	102
HexFlow® RTM 651 [6]	58	87
CYCOM® 5250 RTM [7]	83	103

На основе БМИ связующего с составом II методом вакуумной инфузии были получены образцы ПКМ. В табл. 3 приведены данные механических испытаний этих образцов в сравнении с зарубежными аналогами.

**ВЫВОДЫ**

В работе изучены различные составы БМИ связующих и режимы их отверждения. Выбран оптимальный режим отверждения 180 °С с последующим постотверждением при 230 °С. Проведены испытания механических свойств БМИ связующих разных составов. На основе проведенных исследований разработана рецептура БМИ связующего. На основе разработанного связующего, методом вакуумной инфузии получены образцы ПКМ и испытаны их механические характеристики. Полученные значения предела прочности при межслоевом сдвиге и сдвиге в плоскости превосходят аналогичные показатели материалов ведущих зарубежных производителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России), в рамках Постановления Правительства России от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства» по договору № 02.G25.31.0114, а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-32013 мол\_а.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. **Cubbon R.C.P.** // Polymer. 1965. V. 6. P. 419-426.
2. **Wilson D., Stenzenberger H.D., Hergenrother P.M.** Polyimides. Blackie: Glasgow. 1990. 297 p.
3. **Li Z.M., Xu M., Lu A., Zhang M.D., Huang R.** // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 1649-1653.
4. **Wagner-Jauregg T.** // Tetrahedron Lett. 1967. V. 8. P. 1175-1176.
5. **Morgan R. J., Shin E.E., Rosenberg B., Jurek A.** // Polymer. 1997. V. 38. P. 639-646.
6. Техническое описание HexFlow® RTM 651; Technical description of HexFlow® RTM 651 (in Russian).
7. Техническое описание CYCOM® 5250 RTM; Technical description of CYCOM® 5250 RTM (in Russian).

С.А. Вшивков, А.Г. Галяс, Т.С. Солиман

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА–  
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

(Уральский федеральный университет)

e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru, andreigalyas@mail.ru, tarek\_soliman@mail.ru

*Исследованы фазовые переходы, реологические свойства и релаксационный характер реологического поведения растворов гидроксипропилцеллюлозы в этиленгликоле. Показано, что наложение магнитного поля приводит к росту вязкости, при этом концентрационная зависимость влияния магнитного поля на вязкость описывается кривой с максимумом. Рассчитаны энергии механического и магнитного полей, запасаемые растворами при течении.*

**Ключевые слова:** фазовые жидкокристаллические переходы, реологические свойства, релаксация, растворы эфиров целлюлозы

В последние годы на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского федерального университета проводятся исследования реологических свойств растворов жесткоцепных полимеров, а именно: эфиров целлюлозы [1-4]. Молекулы целлюлозы и ее производных имеют жесткую спиральную конформацию и способны упорядочиваться, образуя в концентрированных растворах жидкие кристаллы холестерического типа [5]. Дополнительная ориентация таких макромолекул, вызванная магнитным полем, приводит к расширению температурно-концентрационной области существования ЖК фаз и дополнительной самоорганизации макромолекул [3, 4, 6-8]. При этом сведения о влиянии магнитного поля на вязкость растворов полимеров малочисленны.

Все процессы, протекающие в природе, имеют релаксационный характер и характеризуются временами релаксации. Время релаксации низкомолекулярных жидкостей мало ( $\sim 10^{-10}$  с [9]), что обуславливает быстрое установление равновесных состояний в низкомолекулярных жидкостях после изменения внешних условий. Времена релаксации макромолекул существенно больше, поэтому установление равновесного состояния в полимерных системах после внешнего воздействия протекает гораздо медленнее, чем в низкомолекулярных жидкостях. Релаксационные процессы являются причиной гистерезисных явлений, которые проявляются, например, в несовпадении деформационных кривых нагрузки и разгрузки эластомеров [10]. При этом площадь петли гистерезиса, ограниченной кривыми нагрузки и разгрузки, соответствует энергии механического поля, запасаемой единицей объема образца за один цикл нагрузка – разгрузка. Данные о релаксационном характере реологического поведения рас-

творов целлюлозы в магнитном поле отсутствуют. В этой связи цель настоящей работы – изучение реологического поведения, а также его релаксационного характера для системы гидроксипропилцеллюлоза – этиленгликоль в магнитном поле и в его отсутствие.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) фирмы “Aqualon” (характеристическая вязкость  $[\eta]=10.65$  дл/г в воде, 298 К) со степенью замещения  $\alpha=3.6$ . В качестве растворителя использовали этиленгликоль (ЭГ). Растворы готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 363 К. Фазовые переходы изучали с помощью поляризационного микроскопа «OLYMPUS BX-51», методом точек помутнения и с помощью поляризационной фотоэлектрической установки [11]. Вязкость измеряли с помощью реометра Rheotest RN 4.1, рабочий узел которого изготовлен из маломагнитного вещества – латуни. Для изучения влияния магнитного поля на свойства растворов использовали два магнита: 1 – создающий магнитное поле с напряженностью  $H=3.7 \perp$  кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора, 2 – создающий магнитное поле с  $H=3.6 \parallel$  кЭ и направлением силовых линий, параллельным оси вращения ротора. Рабочий узел с раствором при 298 К помещали в магнитное поле, выдерживали 20 мин и определяли вязкость в магнитном поле при увеличении скорости сдвига. Металлический ротор, вращающийся в магнитном поле, может рассматриваться как генератор тока, замкнутый на себя [12]. При работе генератора возникает тормозящий момент, который называется электромагнитным моментом. Для учета электромагнитного мо-

мента строили корректировочную зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, между поверхностями цилиндров которого находился воздух. Истинное значение напряжения сдвига получали как разницу между измеренной величиной и корректировочной. При ориентации силовых линий магнитного поля вдоль оси вращения ротора электромагнитный момент равен нулю.

Для исследования релаксационного характера реологического поведения растворов измерения проводили в два этапа: при увеличении скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  от 0 до  $15\text{ с}^{-1}$  (нагрузка, 5 мин) и последующем уменьшении скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  от 15 до  $0\text{ с}^{-1}$  (разгрузка, 5 мин).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования фазовых переходов в изученной системе приведены в таблице. Видно, что при 298 К анизотропное состояние в системе ГПЦ – этиленгликоль возникает при массовой доле полимера  $\omega_2 > 0.24$ .

Таблица 1

Результаты исследования фазовых состояний в системе ГПЦ – ЭГ, T=298 К

Table 1. Results of the phase state investigations for the HPC - ethylene glycol system, T=298 K

$\omega_2$	0.05	0.10	0.20	0.24	0.26	0.30
Состояние	И	И	И	А	А	А

Примечание: А – анизотропное состояние, И – изотропное состояние

Note: A – anisotropic state, I – isotropic state

Были определены зависимости вязкости растворов ГПЦ от скорости сдвига в магнитном поле и в его отсутствие. Обнаружено, что изученные растворы являются неньютоновскими жидкостями, что проявляется в уменьшении вязкости при увеличении напряжения сдвига. Это согласуется с литературными данными для других ЖК систем [3,4,13-14] и свидетельствует о разрушении исходной структуры растворов полимеров и ориентации макромолекул по направлению течения в процессе деформирования. При наложении магнитного поля вязкость растворов увеличивается. Согласно данным работ [15,16], макромолекулы ориентируются в магнитном поле длинными цепями параллельно силовым линиям из-за молекулярной диамагнитной анизотропии макромолекул. Это приводит к образованию надмолекулярных частиц [3,4,13,14] и к увеличению вязкости [4,14].

Для дальнейшего анализа использовали значения  $\eta$  при  $\dot{\gamma}=2.5\text{ с}^{-1}$ , так как только при не-

больших  $\dot{\gamma}$  наблюдаются зависимости, типичные для растворов жесткоцепных полимеров [14,17,18]. На рис. 1. приведены концентрационные зависимости относительной вязкости  $\eta/\eta_0$  системы ГПЦ – этиленгликоль ( $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкость раствора в магнитном поле и в его отсутствие соответственно).

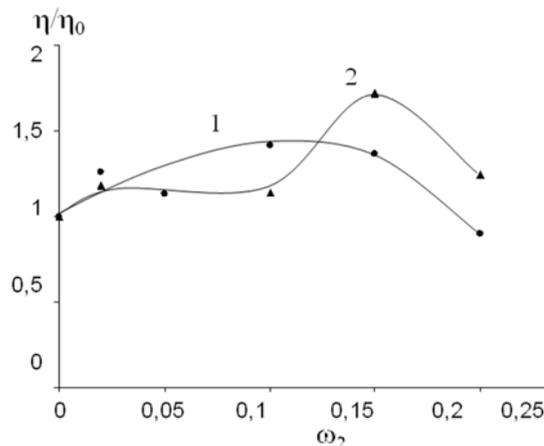


Рис. 1. Концентрационные зависимости  $\eta/\eta_0$  системы ГПЦ – этиленгликоль.  $H_{\parallel}=3.6$  (1) и  $H_{\perp}=3.7$  кЭ (2).  $\dot{\gamma}=2.5\text{ с}^{-1}$

Fig. 1. Shear rate dependence of viscosity for HPC solution in ethylene glycol:  $H_{\parallel}=3.6$  (1) and  $H_{\perp}=3.7$  kOe (2).  $\dot{\gamma}=2.5\text{ с}^{-1}$

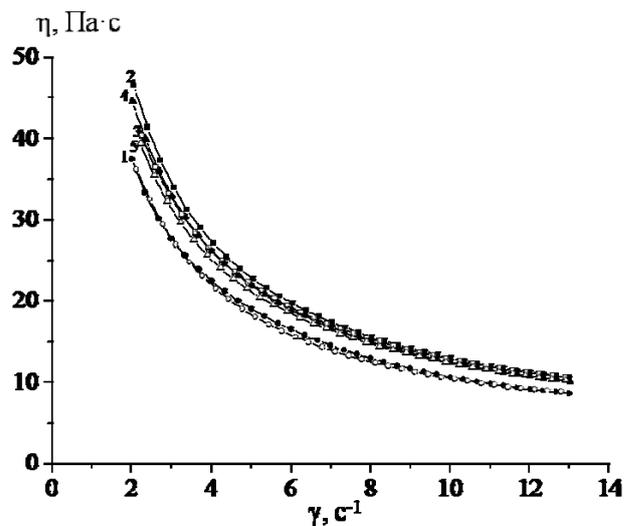


Рис. 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига раствора ГПЦ в ЭГ при увеличении (1, 2, 4) и уменьшении (1, 3, 5) скорости сдвига.  $\omega_2 = 0.02$ .  $H=0$  (1),  $H_{\parallel}=3.6$  (2, 3) и  $H_{\perp}=3.7$  кЭ (4, 5)

Fig. 2. Shear rate dependences of viscosity for HPC solution in ethylene glycol at the increase (1, 2, 4) and the decrease (1, 3, 5) in shear rate.  $\omega_2 = 0.02$ .  $H=0$  (1),  $H_{\parallel}=3.6$  (2, 3) and  $H_{\perp}=3.7$  kOe (4, 5)

Видно, что значения  $\eta/\eta_0$  больше единицы, т.е. наблюдается увеличение вязкости, при этом концентрационные зависимости этой величины описываются кривыми с максимумом. В разбавленных растворах число макромолекул не велико, поэтому влияние поля незначительно. С ростом концентрации полимера в растворе увеличивается число макромолекул, способных к ори-

ентации в магнитном поле и воздействие поля на свойства системы растет. Однако при больших значениях концентрации увеличивается плотность флуктуационной сетки зацепления, препятствующая протеканию ориентационных процессов.

На рис. 2 представлены результаты определения вязкости разбавленного раствора ГПЦ при нагрузке и разгрузке. Видно, что кривые нагрузки и разгрузки практически совпадают, т.е. петля гистерезиса не наблюдается. Это свидетельствует о том, что структура данных растворов ГПЦ успевает восстановиться после деформации.

На рис. 3 приведены результаты исследования реологических свойств концентрированного раствора ГПЦ при нагрузке и разгрузке.

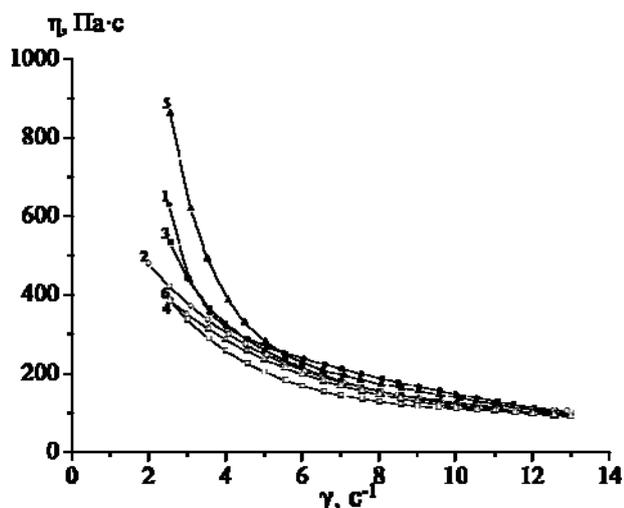


Рис. 3. Зависимость вязкости от скорости сдвига раствора ГПЦ в ЭГ при увеличении (1, 3, 5) и уменьшении (2, 4, 6) скорости сдвига.  $\omega_2 = 0.20$ .  $H_{\perp} = 0$  (1, 2),  $H_{\perp} = 3.6$  (3, 4) и  $H_{\perp} = 3.7$  кЭ (5, 6)  
Fig. 3. Shear rate dependences of viscosity for HPC solution in ethylene glycol at the increase (1, 3, 5) and the decrease (2, 4, 6) in shear rate.  $\omega_2 = 0.20$   $H_{\perp} = 0$  (1, 2),  $H_{\perp} = 3.6$  (3, 4) and  $H_{\perp} = 3.7$  kOe (5, 6)

Из полученных результатов следует, что кривые нагрузки и разгрузки не совпадают, т.е. наблюдается петля гистерезиса. Это свидетельствует о том, что в более концентрированных растворах ГПЦ структура растворов не успевает восстанавливаться после деформирования. Причем в магнитном поле площадь петли гистерезиса больше, т.е. релаксационный характер процесса изменения структуры проявляется в большей степени. Аналогичные зависимости были обнаружены и для других концентрированных растворов ГПЦ.

Эти данные использовали для расчета площади петли гистерезиса, величина которой соответствует энергии поля  $E$ , запасаемой единицей объема раствора за цикл нагрузка – разгрузка:  $E = \int \eta d\gamma$  (Дж/м<sup>3</sup>). Результаты приведены на рис. 4.

В целом запасенная энергия увеличивается с концентрацией. Действительно, при увеличении концентрации раствора растет и вязкость, которая

связана с временем релаксации  $\tau$  соотношением [9]:  $\eta = E\tau$ , где  $E$  – модуль деформации. Для разбавленных растворов вязкость и времена релаксации меньше, чем для концентрированных, структура растворов успевает перестраиваться при заданном режиме изменения направления и величины скорости сдвига и петля гистерезиса не наблюдается. Однако для более концентрированных растворов  $\eta$  и  $\tau$  достаточно велики, поэтому структура систем не успевает восстанавливаться и кривые нагрузки и разгрузки не совпадают. Наложение магнитного поля приводит к возрастанию вязкости и, следовательно, времени релаксации. Это вызывает увеличение площади петли гистерезиса, т.е. запасенной энергии. При больших концентрациях увеличивающаяся плотность флуктуационной сетки зацепления препятствует протеканию ориентационных процессов, и запасенная энергия может уменьшаться (рис. 4, кр. 3).

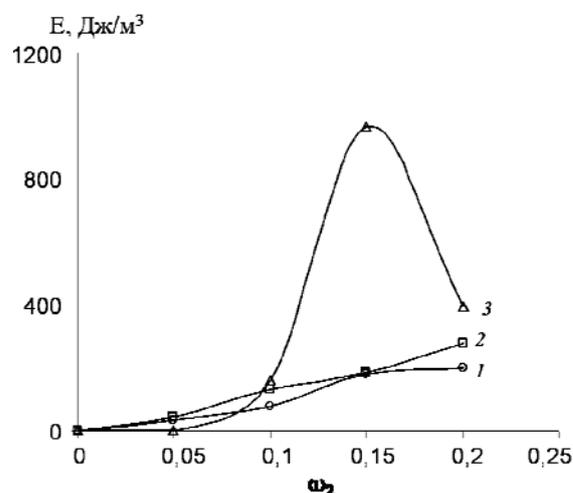


Рис. 4. Концентрационные зависимости запасенной энергии механического (1) и магнитного (2, 3) полей, за один цикл нагрузка – разгрузка для системы ГПЦ – ЭГ.  $H_{\perp} = 3.6$  (2) и  $H_{\perp} = 3.7$  кЭ (3)

Fig. 4. Concentration dependences of the stored energy of mechanical (1) and magnetic (2, 3) fields for the one loading – unloading cycle of the HPC - ethylene glycol system.  $H_{\perp} = 3.6$  (2) and  $H_{\perp} = 3.7$  kOe (3)

#### ВЫВОДЫ

Изучены фазовые переходы, реологические свойства и релаксационный характер реологического поведения растворов гидроксипропилцеллюлозы в этиленгликоле. Обнаружено, что магнитное поле приводит к росту вязкости, при этом концентрационная зависимость влияния магнитного поля на вязкость описывается кривой с максимумом. Рассчитаны энергии механического и магнитного полей, запасаемые растворами при течении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-08-00381-а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Вшивков С.А., Русинова Е.В.** // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 2. С. 237-243;  
**Vshivkov S.A., Rusinova E.V.** // Polymer Science. Ser. A. 2008. V. 50. N 2. P. 135-141.
2. **Вшивков С.А., Русинова Е.В.** // Ж. прикл. химии. 2011. Т. 84. Вып. 10. С. 1739-1744;  
**Vshivkov S.A., Rusinova E.V.** // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 10. P. 1830-1835.
3. **Вшивков С.А.** Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. С.-Пб: Лань. 2013. 368 с.;  
**Vshivkov S.A.** Phase transitions of polymer systems in external fields. Saint - Petersburg: Lan. 2013. 368 p. (in Russian).
4. **Вшивков С.А., Бызов А.А.** // Высокомолек. соед. А. 2013. Т. 55. № 2. С. 170-175;  
**Vshivkov S.A., Byzov A.A.** // Polymer Science. Ser. A. 2013. V. 55. N 2. P. 102-106.
5. **Куличихин В.Г., Голова Л.К.** // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9-27;  
**Kulichikhin V.G., Golova L.K.** // Khim. Drevesiny. 1985. N 3. P. 9-27 (in Russian).
6. **Вшивков С.А., Русинова Е.В.** // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 7. С. 1141-1149;  
**Vshivkov S.A., Rusinova E.V.** // Polymer Science. Ser. A. 2008. V. 50. N 7. P. 725-732.
7. **Вшивков С.А., Галяс А.Г., Куценко Л.И., Тюкова И.С., Терзиян Т.В., Шепетун А.В.** // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 1. С. 3-8;  
**Vshivkov S.A., Galyas A.G., Kutsenko L.I., Tyukova I.S., Terziyan T.V., Shepetun A.V.** // Polymer Science. Ser. A. 2011. V. 53. N 1. P. 1-5.
8. **Вшивков С.А., Галяс А.Г.** // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 11. С. 1892-1899;  
**Vshivkov S.A., Galyas A.G.** // Polymer Science. Ser. A. 2011. V. 53. N 11. P. 1032-1039.
9. **Татер А.А.** Физико-химия полимеров. Под ред. А.А. Аскадского. М.: Научный мир. 2007. 576 с.;  
**Tager A.A.** Physical Chemistry of Polymers. Ed. A.A. Asadskiy. M.: Nauchnyiy mir. 2007. 576 p. (in Russian).
10. **Каргин В. А., Слонимский Г.Л.** Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия. 1967. 232 с.;  
**Kargin V.A., Slonimsky G.L.** Brief essays on the physical chemistry of polymers. M.: Khimiya. 1967. 232 p. (in Russian).
11. **Вшивков С.А., Русинова Е.В., Кудреватых Н.В., Галяс А.Г., Алексеева М.С., Кузнецов Д.К.** // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1870-1875;  
**Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Kudrevatykh N.V., Galyas A.G., Alekseeva M.S., Kuznetsov D.K.** // Polymer Science. Ser. A. 2006. V. 48. N 10. P. 1115-1119.
12. **Китаев Е.В., Гревцев Н.Ф.** Курс общей электротехники. М.: Советская наука. 1945. 614 с.;  
**Kitaev E.V., Grevtsev N.F.** Course of general electrical engineering. M.: Sovetskaya nauka. 1945. 614 p. (In Russian).
13. **Вшивков С.А., Русинова Е.В., Галяс А.Г.** // Высокомолек. соед. А. 2012. Т. 54. № 11. С. 1596-1601;  
**Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G.** // Polymer Science. Ser. A. 2012. V. 54. N 11. P. 827-832.
14. **Куличихин В.Г., Платонов В.А., Коган Е.Г.** // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2224-2231;  
**Kulichikhin V.G., Platonov V.A., Kogan E.G.** // Vysokomol. Soedin. Ser. A. 20. 1978. V. 20. N 10. P. 2224-2231 (in Russian).
15. **Miller W.G., Wu C.C., Wee E.L., Santee G.L., Rai J.H., Goebel K.D.** // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. N 1. P. 37-62.
16. **Hardouin F., Achard M.F., Gasparoux H.** // J. Polymer Sci. Polymer Physics Edition. 1982. V. 20. N 7. P. 95-980.
17. **Yang J.T.** // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 8. P. 1783-1788.
18. **Hermans J., Jr.** // J. Coll. Sci. 1962. V. 17. N 5. P. 638-648.

Кафедра высокомолекулярных соединений

О.Г. Волокитин\*, В.И. Верещагин\*\*, В.В. Шеховцов\*

## ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ РАСПЛАВА ИЗ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА В АГРЕГАТАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

(\*Томский государственный архитектурно-строительный университет,

\*\*Национальный Исследовательский Томский политехнический университет)

e-mail: volokitin\_oleg@mail.ru, vver@tpu.ru, shehovcov2010@yandex.ru

*В данной работе исследуются процессы получения кварцевого стекла с использованием энергии низкотемпературной плазмы для получения расплава и стекла из кварцевого сырья.*

**Ключевые слова:** кварцевый песок, силикатный расплав, электроплазменная установка, кварцевая керамика

Среди материалов, создаваемых на основе кремнезема, особое место занимает кварцевая керамика на основе высококонцентрированной суспензии кварцевого стекла. Способы получения изделий из кварцевого стекла резко отличаются от методов, принятых в технологии обычного стекла. Это обусловлено высокой вязкостью расплава кремнезема при температурах порядка 2000 °С. Научный и практический интерес представляют материалы, изготовленные из кварцевого стекла по керамической технологии – кварцевая керамика. Традиционно, для получения кварцевой керамики используют измельченное кварцевое стекло, полученное газопламенным способом [1-2]. Сотрудники кафедры прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета много лет проводят исследования процессов получения высокотемпературных силикатных расплавов из сырья с различным содержанием SiO<sub>2</sub> (40-60 %) с использованием энергии низкотемпературной плазмы [3-6]. Исследования в данной области позволили установить, что получение расплавов из исследуемых материалов сопряжено с трудностями, связанными с высокой температурой плавления данных материалов.

Целью настоящей работы является исследование процессов получения кремнеземистого расплава из кварцевого песка с использованием энергии низкотемпературной плазмы.

В качестве сырья для получения высококремнеземистого расплава использовалась мелкая фракция (< 120 мкм) кварцевого песка Туганского месторождения (Томская область). Содержание оксида кремния у таких отсеков составляет 98,15 мас. %. Исследуемый материал является высококремнеземистым продуктом с небольшим содержанием примесей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,67 и 0,12 мас. %). Экспериментально установлено, что размер час-

тиц сырьевого материала 80-120 мкм является оптимальным для получения однородного расплава из силикатного сырья в условиях низкотемпературной плазмы. Таким образом, исследование отсеков кварцевого песка, дисперсность которых менее 120 мкм, предполагает получение химически однородного расплава.

Химический состав мелкой фракции кварцевого песка Туганского месторождения представлен в табл. 1.

*Таблица 1*

**Химический состав мелкой фракции кварцевого  
песка Туганского месторождения**  
*Table 1. Chemical composition of Tuganskii fine silica  
sand*

Материал	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	п.п.п.
Песок после сушки	98,15	0,67	0,12	0,07	0,05	0,94
Песок после прокаливания	99,08	0,68	0,12	0,07	0,05	–

Значение модуля кислотности исследуемого кварцевого песка Туганского месторождения (M<sub>к</sub>=823,50) значительно выше модуля кислотности силикатного сырья, такого как кварцполевошпатсодержащие отходы молибденовых руд (M<sub>к</sub>=11,59), ранее исследуемого нами для получения высокотемпературных расплавов [4]. Высокий модуль кислотности положительно влияет на химическую и термическую стойкость готовых изделий. Вначале был проведен анализ плавления кварцевого песка Туганского месторождения по рассчитанной кривой плавкости. Для определения кривой плавкости был проведен перерасчет химического состава кварцевого песка на трехкомпонентную систему CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> с использованием переводных коэффициентов. Результаты перерасчета представлены в табл. 2.

Таблица 2

Соотношение оксидов в кварцевом песке после перерасчета на трехкомпонентные системы  
 Table 2. Amount of oxides in silica sand reduced to a three-component systems

Система	Содержание оксидов, мас. %		
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
CaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	0,24	0,68	99,08

На основе химического состава, пересчитанного на тройную систему оксидов, была найдена фигуративная точка (1) рис. 1.

Исследуемое кремнеземистое сырье (рис. 1) располагается в элементарном треугольнике CS-CAS<sub>2</sub>-S. Небольшое содержание примесей (1,85 %) в исследуемом кварцевом песке обеспечивает появление расплава (5,5 %) при температуре 1170 °С, значительное увеличение жидкой фазы происходит при температурах выше 1500 °С. При дальнейшем нагревании количество вещества жидкости будет возрастать за счет растворения кварца. При 1700 °С кварцевый песок полностью расплавится.

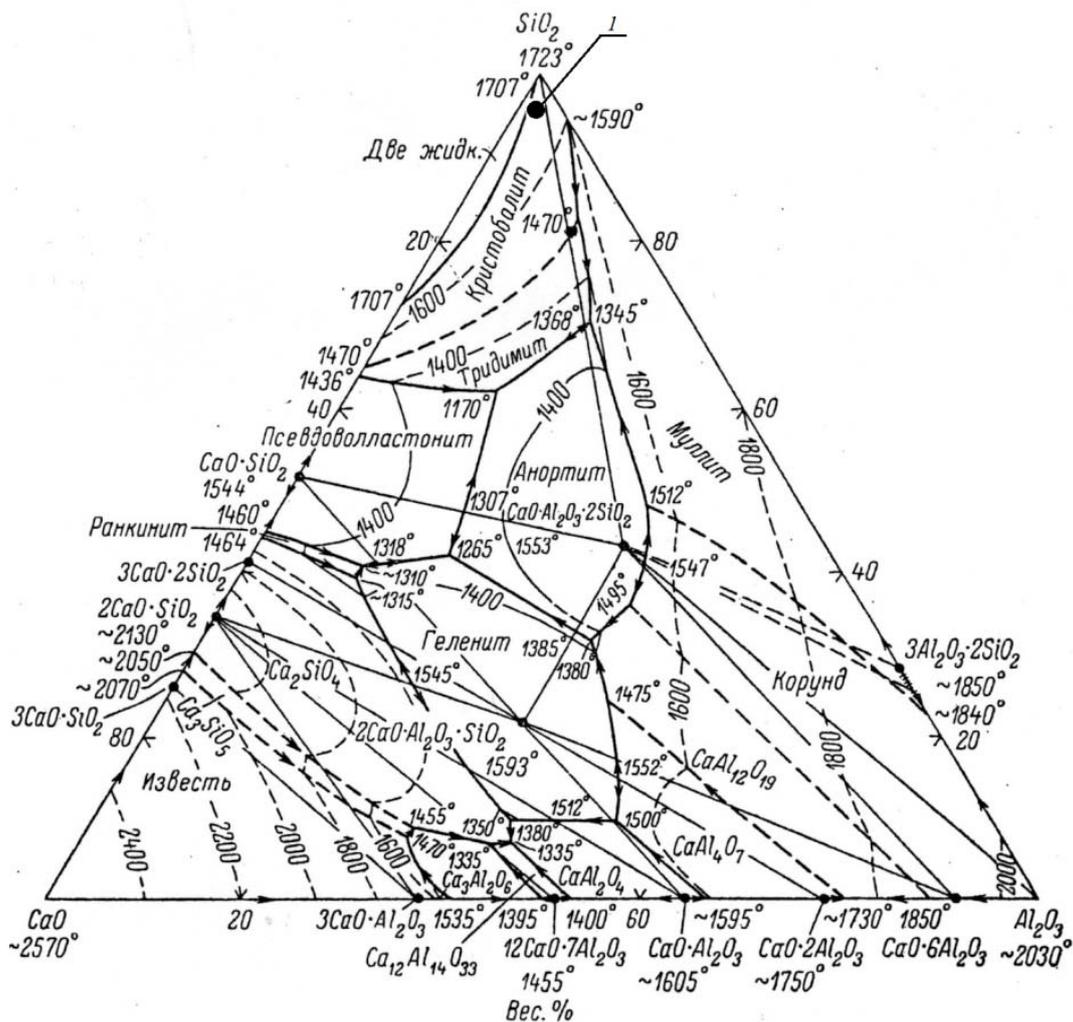


Рис. 1. Химический состав кварцевого песка Туганского месторождения (1) на диаграмме состояния: CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>  
 Fig. 1. State diagram of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> and chemical composition of Tuganskii silica sand (1)

Анализ кривой плавкости (рис. 2) показал, что при температуре 1170 °С образуется 5,5 % жидкой фазы, которая увеличивается до 9,7 % при нагревании до 1400 °С (рис. 2). Повышение температуры до 1700 °С приводит к образованию 100 % кремнеземистого расплава. Из предварительного анализа плавкости сырья следует, что температуры (3000-5000 °С) плазменного потока достаточно для плавления кварцевого сырья. [6-7].

Эксперименты по получению расплава проводили на электроплазменной установке [8] со шнековой системой подачи сырьевого материала, исключающей выдув плазменным потоком мелкодисперсных частиц из зоны плавления. В ходе данной работы были проведены физико-химические исследования сырьевого материала и продукта его плавления. Исходный сырьевой материал представлен мелкодисперсной фракцией кварца

(80-120 мкм) [9]. Продукт плавления представляет собой стекловидный полупрозрачный материал, окрашенный углеродом графитового тигля, выполняющего функцию анода.

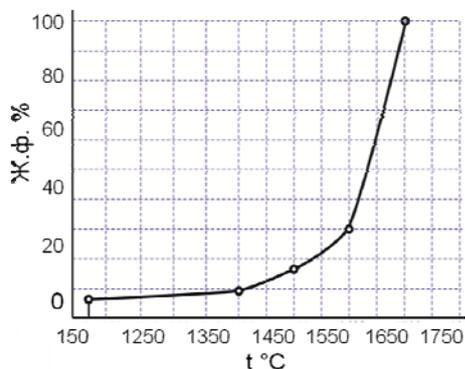


Рис. 2. Кривая плавкости кварцевого песка Туганского месторождения в системе CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>  
Fig. 2. Melting curve of Tuganskii silica sand in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system

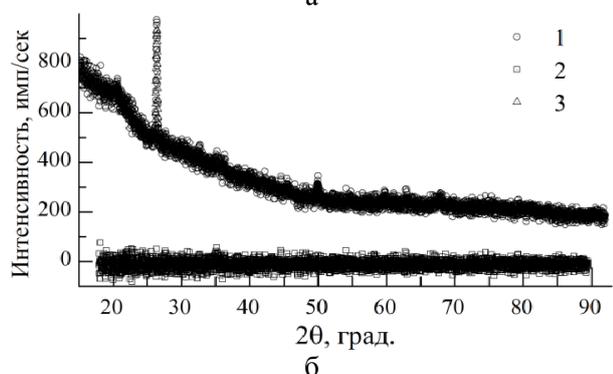
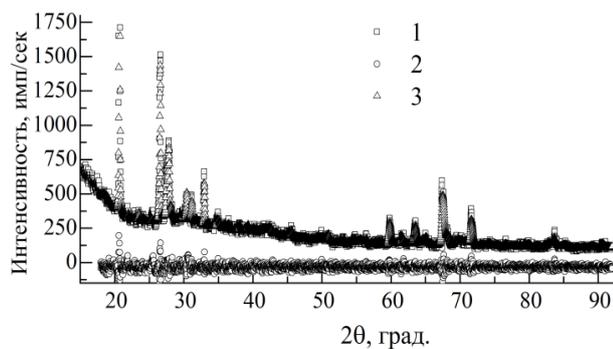


Рис. 3. Рентнограммы: а – кварцевый песок Туганского месторождения; б – продукта плавления кварцевого песка Туганского месторождения. Номера отмечены: 1 - теоретическая интегральная интенсивность, 2 - экспериментальная дифрактограмма, 3 - их разность

Fig. 3. XRD patterns of: а – Tuganskii silica sand; б – melt product. Numbers: 1 – theoretical intensity, 2 – experimental histogram, 3 – their difference

По данным рентгенофазового анализа, проведенного на ДРОН 4-07, который был модифицирован к цифровой обработке сигнала, исследуемого сырьевого материала (рис. 3, а) выраженными являются дифракционные максимумы квар-

ца, что подтверждается результатами химического анализа. Исследования продукта плавления кварцевого песка (рис. 3, б) показали, что полученный продукт характеризуется высокой степенью аморфности и содержит в составе остаточный кварц ( $d=0,33288$  нм) не более 5 % [10]. Однако такое содержание кварца не является критическим при получении изделий из продуктов плавления силикатного сырья. Наличие остаточного кварца связано с крупностью исходных частиц кварцевого песка (120 мкм).

Определение микроструктурных характеристик продукта плавления кварцевого песка Туганского месторождения проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F (JEOL, Япония) с энергодисперсионным микроанализатором EDXS (рис. 4).

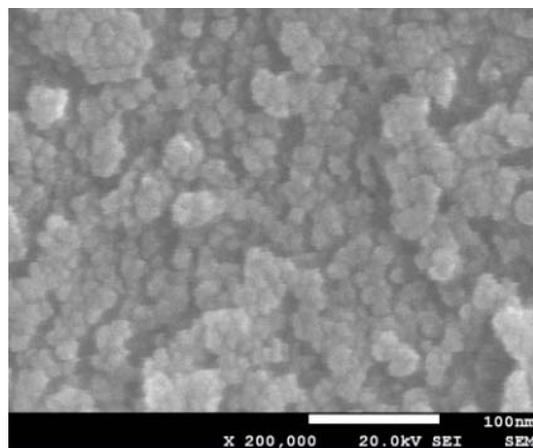


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок поверхности продукта плавления кварцевого песка  
Fig. 4. Scanning electron micrograph of the melt product

По данным электронной микроскопии полученный продукт плавления мелкой фракции кварцевого песка Туганского месторождения имеет микрогетерогенное строение. Структура стекловидной массы (увеличение  $\times 200000$ ) характеризуется областями с размерами от 20 нм до 60 нм, подтверждающее микрогетерогенное строение с наноразмерными областями.

Проведенные исследования показали возможность получения высококремнеземистой расплава из кварцевого песка Туганского месторождения. Установлено, что энергии низкотемпературной плазмы достаточно для получения силикатного расплава с температурой плавления около 1700 °С. Экспериментально установлено, что на основе исследуемого сырьевого материала с содержанием SiO<sub>2</sub> более 98 %, подтверждается возможность получения продукта с высокой степенью аморфности с помощью низкотемпературной плазмы. Продукт плавления кварцевого песка яв-

ляется исходным материалом для получения кварцевой керамики методом высококонцентрированной вяжущей суспензии. Следующим этапом работы является получение кварцевой керамики из полученного кварцевого стекла.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Пивинский Ю.Е.** // Новые огнеупоры. 2007. № 2. С. 56-64; **Pivinskiy Yu. E.** // Novye огнеупоры. 2007. N 2. P. 56-64 (in Russian).
2. **Пивинский Ю.Е., Ромашин А. Г.** Кварцевая керамика. М.: Металлургия. 1974. 264 с.; **Pivinskiy Yu. E., Romashin A.G.** Silica ceramis. M.: Metallurgiya. 1974. 264 p. (in Russian).
3. **Volokitin O.G., Shekhovtsov V.V., Maslov E.A.** // Advanced materials research. 2014. V.880. P. 233-236.
4. **Волокитин О.Г., Верещагин В.И., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Шеховцов В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 73-77; **Volokitin O.G., Vereshchagin V.I., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Shekhovtsov V.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 1. P. 73-77 (in Russian).
5. **Волокитин О.Г., Верещагин В.И., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К.** // Техника и технол. силикатов. 2013. № 4. С. 24-27; **Volokitin O.G., Vereshchagin V.I., Volokitin G.G., Skripnikova N.K.** // Tekhnika i tekhnologia silikatov. 2013. N 4. P. 24-27 (in Russian).
6. **Волокитин О.Г., Скрипникова Н.К., Верещагин В.И., Волокитин Г.Г., Шеховцов В.В.** // Строит. матер. 2013. № 11. С. 44-47; **Volokitin O.G., Skripnikova N.K., Vereshchagin V.I., Volokitin G.G., Shekhovtsov V.V.** // Stroitelnye materialy. 2013. N 11. P. 44-47 (in Russian).
7. **Волокитин О.Г., Верещагин В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 8. С. 71-76; **Volokitin O.G., Vereshchagin V.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 8. P. 71-76 (in Russian).
8. **Волокитин О.Г.** Патент РФ № 2503628. 2014; **Volokitin O.G.** RF Patent N 2503628. 2014 (in Russian).
9. **Kaz'mina O.V., Vereshchagin V.I., Abiyaka A.N., Semukhin B.S.** // Glass and ceramics. 2009. N 9-10. P. 341-344.
10. **Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Абзаев Ю.А., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В.** // Вестник ТГАСУ. 2014. № 5. С. 108-113; **Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Abzaev Yu.A., Volokitin O.G., Shekhovtsov V.V.** // Vestnik TGASU. 2014. N 5. P. 108-113 (in Russian).

Кафедра прикладной механики и материаловедения

УДК 547.4

**Е.А. Алексеев, Б.А. Головушкин, А.Н. Лабутин, Е.В. Ерофеева**

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИДА-6

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: eaa90@inbox.ru

*Получена уточненная математическая модель процесса получения полиамида-6.  
Создана имитационная модель, проведен численный эксперимент.*

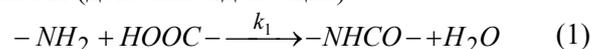
**Ключевые слова:** полиамид-6, математическая модель, имитационное моделирование

В настоящее время внимание исследователей привлекает синтетический полимер полиамид-6 (поликапроамид), который, благодаря своим свойствам, находит широкое применение в различных отраслях промышленности. На основе данного полимера можно получать: нити технического назначения, композиционные материалы (ударопрочные, морозостойкие, водостойкие, трудногорючие), а также полимерные концентраты красителей и термостабилизаторы.

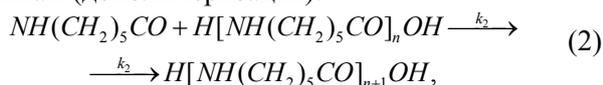
Основной промышленный способ получения полиамида-6 – это гидролитическая полимеризация капролактама в расплаве. При этом предполагаются последующие стадии гранулирования, экстрагирования остаточного мономера водой и

сушки гранулята. Ранее группой исследователей Ивановского государственного химико-технологического университета была разработана перспективная технология получения полиамида-6, которая предусматривает введение дополнительной стадии дополиамидирования в твердой фазе и приводит к снижению энергетических и материальных затрат на проведение данного процесса [3,4]. Реакции, протекающие в процессе дополиамидирования:

- взаимодействие контактных пар, образованных концевыми амино- и карбоксильными группами (дополиконденсация):



- присоединение капролактама к концевым группам (дополимеризация):



где  $k_1$  и  $k_2$  – это константы скоростей протекающих реакций.

По данной технологии синтез полимера проводится в химическом реакторе типа «труба в трубе». Реактор представляет собой горизонтально расположенный цилиндрический аппарат, снабженный рубашкой обогрева и специальным поперечно-перемешивающим и продольно-перемещающим гранулы устройством – ворошителем.

Процесс твердофазного дополиамидирования осуществляется следующим образом. В реактор-дополимеризатор поступают гранулы полимера. Слой гранул ПА-6 равномерно распределен по длине аппарата. Поскольку полиамид очень чувствителен к кислороду воздуха, весь свободный объем реактора заполнен инертным газом – азотом. Обогрев содержимого аппарата осуществляется подачей в рубашку жидкофазного высокотемпературного органического теплоносителя – динила. В процессе нагревания гранул в замкнутом объеме происходит частичное испарение капролактама и воды, содержащихся в полимере. В результате этого, в рабочем режиме гранулы полиамида окружает парогазовая среда, содержащая в себе пары воды и капролактама, а также азот. Время пребывания гранул в аппарате составляет 24 ч. Во время выдержки осуществляется постоянное перемешивание слоя гранул полимера ворошителем. После завершения процесса твердофазного дополиамидирования слой гранул полиамида-6 направляется на следующую стадию технологического процесса.

Целью настоящей работы являлось исследование стадии твердофазного дополиамидирования процесса синтеза поликапроамида как объекта управления путем имитационного моделирования.

#### Математическая модель

В работе была использована созданная ранее модель [1,2] с неидеальной структурой потоков (ячеечная модель), дополненная уравнениями теплового баланса. При построении математической модели принимались следующие допущения:

- вследствие работы перемешивающего устройства температура и концентрации компонентов для всех гранул одинаковы;

- слой гранул равномерно распределен по длине реактора с коэффициентом заполнения объема  $\phi$  и степенью порозности  $\varepsilon$ .

Принимая, что расход на входе ячейки  $v_0$  равен расходу на ее выходе  $v$  и полагая, что объе-

мы полимера, парогазовой среды и рубашки аппарата постоянны, с учетом кинетики математическое описание для  $i$ -той ячейки примет следующий вид (3):

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC^i}{d\tau} &= \frac{v_{мв.ф.}}{V} (C^{i-1} - C^i) - k_1 (C^i - C_p) \\ \frac{dC_{кл}^i}{d\tau} &= \frac{v_{мв.ф.}}{V} (C_{кл}^{i-1} - C_{кл}^i) - k_2 C^i (C_{кл}^i - C_{кл,p}) - \\ &\quad - \frac{6000\beta_{p,кл}}{M_{кл}d_{zp}\rho} (P_n^{кл} - P_c^{кл}) \\ \frac{dC_6^i}{d\tau} &= \frac{v_{мв.ф.}}{V} (C_6^{i-1} - C_6^i) + k_1 (C^i - C_p) - \\ &\quad - \frac{6000\beta_{p,6}}{M_6d_{zp}\rho} (P_n^6 - P_c^6) \\ \frac{dm_c^{кли}}{d\tau} &= \frac{v_{z.ф.}}{V_c} (m_c^{кли-1} - m_c^{кли}) + \\ &\quad + \frac{6\beta_{p,кл}\phi(1-\varepsilon)SL}{d_{zp}} (P_n^{кл} - P_c^{кл}) \\ \frac{dm_c^{6i}}{d\tau} &= \frac{v_{z.ф.}}{V_c} (m_c^{6i-1} - m_c^{6i}) + \\ &\quad + \frac{6\beta_{p,6}\phi(1-\varepsilon)SL}{d_{zp}} (P_n^6 - P_c^6) \\ \frac{dt^i}{d\tau} &= \left( \frac{v_{мв.ф.}}{V} + \frac{v_{z.ф.}(m_a^i + m_c^{кли} + m_c^{6i})}{V_c c_{м6} m_{м6}} \right) (t^{i-1} - t^i) + \\ &\quad + \frac{\alpha F_{cm}}{c_{м6} m_{м6}} (t_{mn}^i - t^i) - \frac{r_n^{кл}}{c_{м6} m_{м6}} \frac{dm_c^{кли}}{d\tau} - \frac{r_n^6}{c_{м6} m_{м6}} \frac{dm_c^{6i}}{d\tau} \\ \frac{dt_{mn}^i}{d\tau} &= \frac{v_{mn}}{V_p} (t_{mn}^{i-1} - t_{mn}^i) - \frac{\alpha F_{cm}}{c_{mn} \rho_{mn} V_p} (t_{mn}^i - t^i) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Начальные условия запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} C^i |_{\tau=0} &= C_0^i, C_{кл}^i |_{\tau=0} = C_{кл,0}^i, C_6^i |_{\tau=0} = C_{6,0}^i, \\ m_c^{кли} |_{\tau=0} &= 0, m_c^{6i} |_{\tau=0} = 0, m_c^{6i} |_{\tau=0} = 0, \\ t^i |_{\tau=0} &= t_0^i, t_{mn}^i |_{\tau=0} = t_{mn,0}^i \end{aligned}$$

В представленных уравнениях использовались следующие обозначения:  $C^i, C_{кл}^i, C_6^i$  – концентрации концевых групп, капролактама и воды в гранулах полимера, соответственно, на выходе  $i$ -той ячейки, моль/кг;  $m_c^{кли}, m_c^{6i}$  – массы паров капролактама и воды в парогазовой среде на выходе  $i$ -той ячейки, кг;  $t^i$  – средняя температура полиамида-6 на выходе  $i$ -той ячейки, °С;  $t_{mn}^i$  – средняя температура теплоносителя на выходе  $i$ -той ячейки, °С;  $i = \overline{1, N}$ , где  $N$  – количество ячеек, которыми аппроксимирован аппарат;  $c_a$  – средняя теплоёмкость азота, кДж/(кг·К);  $m_a^i$  – масса паров азота в парогазовой среде, кг;  $k_1, k_2$  – константы скорости реакций, 1/с;  $C_p, C_{кл,p}$  – равновесные значения

концентраций концевых групп и капролактама, моль/кг;  $\beta_{p,кл}$ ,  $\beta_{p,в}$  – коэффициенты массоотдачи капролактама и воды, соответственно, при выражении движущей силы как разности парциальных давлений, кг/(м<sup>2</sup>·с·Па);  $P_n^{кл}$ ,  $P_n^в$  – парциальные давления паров капролактама и воды над поверхностью гранулята, Па;  $P_c^{кл}$ ,  $P_c^в$  – парциальные давления паров капролактама и воды в парогазовой среде в свободном объеме аппарата, Па;  $d_{cp}$  – средний диаметр гранул, м;  $\rho$  – плотность ПА-6, кг/м<sup>3</sup>;  $M_{кл}$ ,  $M_в$  – молярные массы капролактама и воды соответственно, кг/кмоль;  $\varphi$  – степень заполнения аппарата, безразмерна;  $\varepsilon$  – порозность слоя гранул, безразмерна;  $S$  – площадь поперечного сечения аппарата, м<sup>2</sup>;  $L$  – длина аппарата, м;  $c_{тв}$  – удельная теплоемкость ПА-6, Дж/(кг·К);  $m_{тв}$  – масса слоя гранул, кг;  $\alpha$  – коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $F_{ст}$  – поверхность теплообмена, м<sup>2</sup>;  $r_n^{кл}$ ,  $r_n^в$  – скрытые теплоты парообразования капролактама и воды соответственно, Дж/кг.

Исходя из конструктивных особенностей аппарата и того, что перемешивающее устройство имеет 70 рабочих органов, имитационная модель состояла из 70 ячеек.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проведения имитационного моделирования процесса дополиамидирования было выбрано программное и алгоритмическое обеспечение. В качестве программного средства в данной работе использовали пакет MATLAB R2011b со встроенным приложением Simulink.

Ранее в работе [1] был проведен численный эксперимент и получен следующий результат, описывающий изменения концентрации воды в гранулах полимера.

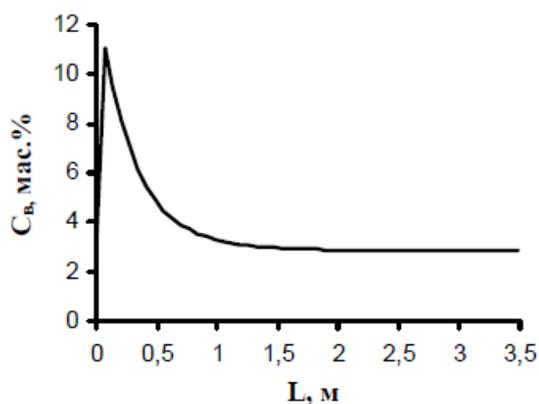


Рис. 1. Изменение концентрации воды по длине аппарата  
Fig. 1. Water concentration change along the length of device

По мнению [1] пик на рис. 1 связан с конденсацией паров веществ на поверхности гранул, происходящей вследствие разности температур поступающего гранулята и содержимого аппарата.

В результате нашего эксперимента были получены зависимости изменения концентраций воды и капролактама в твердой фазе, а также степени полимеризации полимера для установившегося режима работы реактора рис. 2-4.

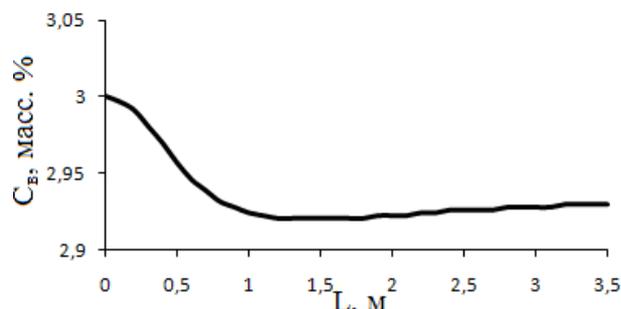


Рис. 2. Изменение концентрации воды в твердой фазе по длине аппарата

Fig. 2. Water concentration change in a solid phase along the length of device

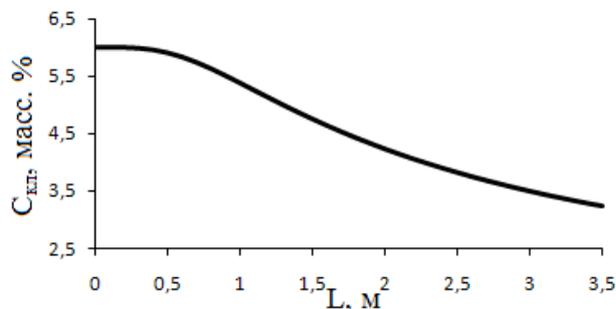


Рис. 3. Изменение концентрации капролактама в твердой фазе по длине аппарата

Fig. 3. The caprolactam concentration change in a solid phase along the length of device

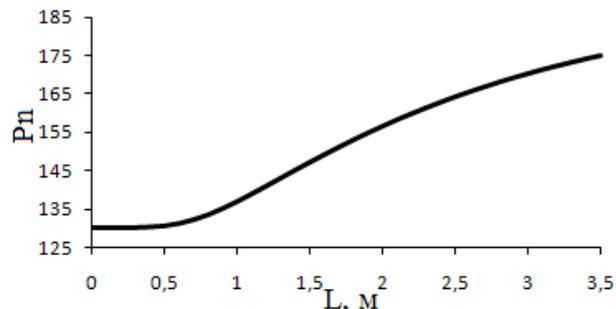


Рис. 4. Изменение степени полимеризации по длине аппарата

Fig. 4. The polymerization degree change along the length of device

Анализ рис. 2-4 показал, что степень полимеризации по длине аппарата увеличивается, а концентрации воды и мономера уменьшается, соответственно, следовательно, достигается основная цель проведения процесса дополиамидирования. Необходимо отметить, что на представленных графиках отсутствуют пики, наблюдавшиеся в работе [1]. На наш взгляд, представленная в данной работе математическая модель (3) лучше отражает физико-химическую суть процесса в

связи с нулевыми начальными условиями по концентрации воды в газовой фазе, что делает невозможным конденсацию паров компонентов в начале реактора.

Таким образом, полученные результаты позволяют решить следующие задачи:

- проверка адекватности разработанной модели;
- выявление основных качественных параметров проведения процесса;
- выбор каналов управления и их структурная и параметрическая идентификация.

#### ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Липин А.А.** Тепло- и массообмен в процессах дополиамидирования и сушки полиамида-6. Дис. ... к.т.н. ИГХТУ. 2012. 146 с.;  
**Lipin A.A.** Heat- and mass transfer in processes of pre-polyamidization and drying of polyamide-6. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2012. 146 p. (in Russian).
2. **Липин А.А., Базаров Ю.М., Липин А.Г., Кириллов Д.В., Мизеровский Л.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 86-88;  
**Lipin A.A., Bazarov Yu.M., Lipin A.G., Kirillov D.V., Mizerovskiy L.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 86-88 (in Russian).
3. **Базаров Ю.М., Мизеровский Л.Н., Павлов М.Г.** // Перспективные полимерные композиционные материалы. Применение. Экология: Доклады междунар. конф. «Композит-2001». Саратов. 3-5 июля 2001. Саратов: Изд-во СГТУ. 2001. С. 9-10;  
**Bazarov Yu.M., Mizerovskiy L.N., Pavlov M.G.** // Promising polymer composite materials. Application. Ecology. Presentations of Int. Conf. "Kompozit-2001". Saratov. 2001. Saratov: SGTU. 2001. P. 9-10 (in Russian).
4. **Павлов М.Г., Силантьев А.А., Базаров Ю.М.** // Техника и технология экологически чистых производств: 4-Международ. симпозиум молодых ученых, аспирантов и студентов. Москва. 2000. Тезисы докладов. М.: Изд-во МГУИЭ. 2000. С. 96-97;  
**Pavlov M.G., Silant'ev A.A., Bazarov Yu.M.** //Techniks and technology of ecologically clean productions : 4<sup>th</sup> Int. Symp. of young scientists, post-graduates, and students. Moskva. 2000. Proceedings. M.: MGUIE. 2000. P. 96-97 (in Russian).

Кафедра технической кибернетики и автоматизации

УДК 66.047

**С.П. Рудобашта\*, Г.А. Зуева\*\*, Н.А. Зуев\***

#### ГИГРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕМЯН

(\*Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина,

\*\*Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: rudobashta@mail.ru; zueva\_galina15@mail.ru

*Приведены и проанализированы результаты экспериментальных исследований гигроскопических свойств типичных коллоидных капиллярно-пористых материалов – семян горчицы белой и лука репчатого. Дано сопоставление гигроскопических свойств этих материалов с гигроскопическими свойствами других коллоидных капиллярно-пористых материалов растительного происхождения – зерновых культур.*

**Ключевые слова:** равновесие, сушка, семена, изотерма десорбции, коллоидные капиллярно-пористые материалы, горчица белая, лук репчатый

Согласно [1] к коллоидным капиллярно-пористым материалам относятся капиллярно-пористые материалы с проницаемыми для распределяемого вещества стенками пор. Таковыми являются все материалы растительного и животного происхождения (в частности семена), имеющие клеточное строение. Для кинетического расчета процесса сушки материалов, в том числе семян, а также для выбора условий их хранения нужны данные по их равновесному влагосодержанию [1, 2].

Закономерности изменения равновесной

влажности в зависимости от влажности воздуха и температуры необходимы для вскрытия механизма массопереноса при сушке семян, который обусловлен физико-химическими свойствами зерновых культур. Знание равновесного влагосодержания  $u_p$  важно также для определения движущей силы процесса сушки, которая, согласно зависимости для скорости сушки (1), определяется разностью значений влагосодержания ( $u-u_p$ ):

$$-\frac{du}{d\phi} = K(u-u_p), \quad (1)$$

$K$  – коэффициент сушки,  $c^{-1}$ ;  $u$ ,  $u_p$  – фактическое и равновесное влагосодержание семян, (кг влаги)/(кг сух. м-ла).

Гигроскопические и массопроводные свойства являются одними из основных свойств материалов, которые необходимо учитывать при сушке. Массопроводность, определяющая внутренний массоперенос в процессах экстрагирования и сушки, применительно к непористым материалам в последнее время рассматривалась в [3], а применительно к семенам при сушке – в [4-6]. В отличие от этих работ, данная статья посвящена изучению гигроскопических свойств семян.

Равновесное влагосодержание семян зависит не только от вида культуры, но и от ее сорта. Банк данных по равновесному влагосодержанию семян непрерывно пополняется. В публикуемых работах приводятся новые сведения по равновесию для тех или иных сортов семян, полученные данные для удобства кинетического расчета описываются соответствующими уравнениями, выражающими зависимость равновесного влагосодержания от относительной влажности воздуха и температуры. В последнее время опубликованы новые данные по гигротермическому равновесию зерна – пшеницы яровой сорта «Люба» [7], пшеницы «Московская 39» и этой же пшеницы, обработанной озонированным воздухом, ржи «Восход 2», ячменя «Михайловский» [8].

В данной работе приведены результаты опытного исследования равновесного влагосодержания семян горчицы белой сорта «ВНИИМК-162» и лука репчатого сорта «Штутгартер ризен». Исследования проводили статическим методом: путем помещения семян в атмосферу воздуха определенной относительной влажности при заданной температуре 37 °С и выдерживания их в этой среде длительное время (в течение месяца). Температура 37 °С была выбрана в силу того, что именно

такова средняя температура семян, высушиваемых перспективным осциллирующим инфракрасным методом (ИК-методом), который позволяет не только высушивать семена, но и стимулирует семена: повышает их энергию прорастания и всхожесть [9, 10].

Для получения зависимости  $u_p=f(\varphi)_t$  необходимо получить ряд взаимосвязанных значений  $\varphi$  и  $u_p$ , для чего использовались сосуды с насыщенными растворами солей, создающих определенную относительную влажность воздуха  $\varphi$  [11] (табл. 1, 2).

По данным табл. 1 построен график функции  $u_p=f(\varphi)_t$  при  $t = 37$  °С, приведенный на рис. 1. Как показывает рассмотрение графика, изотерма десорбции для семян горчицы имеет обычный для коллоидных капиллярно-пористых материалов, в частности, для семян других культур, вид [7, 8].

Была получена также опытная изотерма десорбции влаги для семян лука репчатого сорта «Штутгартер ризен» – описанным выше статическим методом с использованием тех же растворов солей. Досушивание семян до сухого веса осуществляли согласно ГОСТ -12041-82 при температуре 130 °С. Результаты этого исследования представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что изотерма десорбции для лука репчатого сорта «Штутгартер ризен» имеет также S-образный вид, типичный для различных семян [7,8].

Полученные опытные данные по равновесному влагосодержанию лука репчатого сорта «Штутгартер ризен» были описаны уравнением Гендерсона [12]

$$u_p = \left[ -\frac{a}{T} \ln(1-\varphi) \right]^b. \quad (2)$$

Были получены следующие значения констант этого уравнения:  $a=0,33 \cdot 106$ ,  $b=0,37$ . Полу-

Таблица 1

Результаты экспериментального исследования равновесного влагосодержания при десорбции влаги из семян горчицы белой при  $t = 37$  °С

Table 1. The results of experimental study of equilibrium moisture content at the moisture desorption from seeds of white mustard at 37 °С

Соль	CH <sub>3</sub> COOK	MgCl <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaNO <sub>2</sub>	KJ	NaNO <sub>3</sub>	NaCl	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\varphi, \%$	14,2	32,1	48,5	61,8	67,9	71,2	75,0	83,5	96,5
$u_p, \%$	6,2	7,1	6,6	9,0	12,1	12,4	12,7	17,2	28,4

Таблица 2

Результаты экспериментального исследования равновесного влагосодержания семян лука репчатого сорта «Штутгартер ризен» при  $t = 37$  °С

Table 2. The results of experimental study of equilibrium moisture content at the moisture desorption from seeds of bulb onion at 37 °С

Соль	CH <sub>3</sub> COOK	MgCl <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaNO <sub>2</sub>	KJ	NaNO <sub>3</sub>	NaCl	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\varphi, \%$	14,2	32,1	48,5	61,8	67,9	71,2	75,0	83,5	96,5
$u_p, \%$	7,8	8,0	13,4	10,1	12,9	12,3	13,7	17,5	25,4

ченные значения этих коэффициентов по порядку величин согласуются с их значениями для семян других культур [7,8] (табл. 3). Уравнение (2) может быть использовано для практических расчетов.

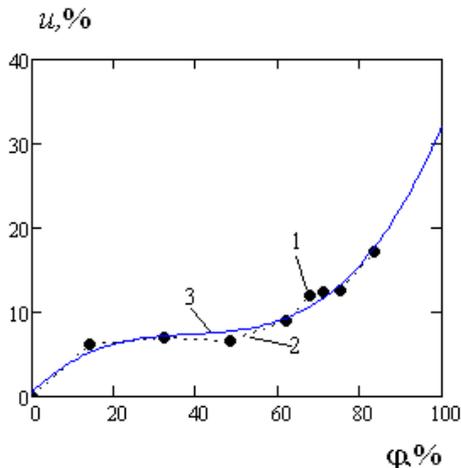


Рис 1. Изотерма десорбции семян горчицы белой сорта «ВНИИМК-162» при  $t = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 1-эксперимент; 2-графическая аппроксимация опытных точек; 3 - аппроксимирующая линия, сглаживающая ошибки измерений

Fig. 1. The adsorption isotherm of white mustard seeds of VNIIMK-162 kind at  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 1-experiment; 2 – graphic approximation of experimental points; 3 – approximating line smoothing errors of measurement

С использованием значений полученных коэффициентов уравнение (2) принимает вид

$$u_p = \left[ -\frac{0,33 \cdot 10^6}{T} \ln(1 - \varphi) \right]^{0,37}, \quad (3)$$

где  $u_p$  – равновесное влагосодержание семян, %;  $T$  – термодинамическая температура, К;  $\varphi$  – относительная влажность воздуха (доли).

Уравнение (3) описывает равновесные данные при различных температурах. На рис. 3 опытные данные по равновесному влагосодержанию семян лука репчатого сорта «Штутгартер ризен» сопоставлены со значениями, рассчитанными по уравнению (3). Как видно, опытные и расчетные значения удовлетворительно согласо-

ются. Дополнительно к этому была проведена также аппроксимация опытных данных полиномом третьей степени

$$u_p = a_0 + a_1\varphi + a_2\varphi^2 + a_3\varphi^3, \quad (4)$$

где  $a_0=0,17802$ ;  $a_1=0,65191$ ;  $a_2=-0,01392$ ;  $a_3=-0,000102$ . Среднеквадратичное отклонение составляет 1,24.

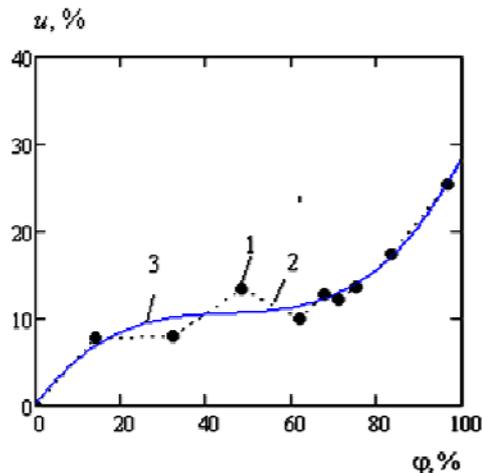


Рис. 2. Изотерма десорбции семян лука репчатого сорта «Штутгартер ризен» при  $t = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 1-эксперимент; 2-графическая аппроксимация опытных точек; 3 - аппроксимирующая линия, сглаживающая ошибки измерений

Fig. 2. The adsorption isotherm of bulb onion seeds of Shtutgarten Risen kind at  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 1-experiment; 2 – graphic approximation of experimental points; 3 – approximating line smoothing errors of measurement

Результаты аппроксимации лучше согласуются с опытными данными, полученными при  $t=37\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 3), однако, преимуществом уравнения (3) является возможность перенесения опытных данных, полученных при одной температуре, на другие температуры.

Полученные данные по равновесному влагосодержанию семян могут быть использованы для кинетического расчета и выбора условий их сушки.

Таблица 3

Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении Гендерсона  
Table 3. Values of  $a$  and  $b$  coefficients in Henderson's equation

№ п/п	Тип семян	Значения коэффициентов уравнения (2)		Источник	Средняя относительная Погрешность аппроксимации уравнением (2), %
		$a \cdot 10^{-6}$	$b$		
1	лук репчатый сорта «Штутгартер ризен»	0,33	0,37	данные авторов	$\pm 3,2$
2	яровая пшеница «Люба»	0,489	0,375	[7]	$\pm 3,8$
3	пшеница «Мироновская 39»				$\pm 3,0$
4	рожь «Восход 2»				$\pm 4,1$
5	ячмень «Михайловский»			[8]	$\pm 5,5$
6	яровая пшеница «Люба», озонированная	0,167	0,429		$\pm 5,0$

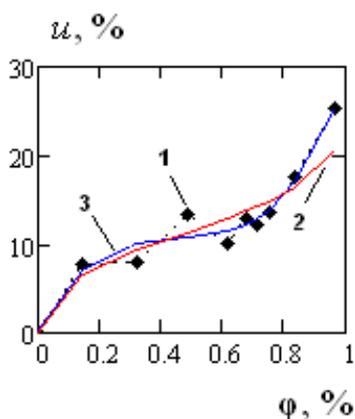


Рис. 3. Изотерма десорбции влаги для семян лука репчатого сорта «Штутгартер ризен» при  $t = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ : 1 – экспериментальные значения; 2 – расчетная кривая по уравнению Гендерсона; 3 – аппроксимация полиномом третьего порядка  
 Fig. 3. The adsorption isotherm of bulb onion seeds of Shtutgarten Risen kind at  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 1-experiment; 2 – calculated curve on Henderson's equation; 3 – approximation with a polynomial of third order

### ВЫВОДЫ

Получены опытные зависимости по равновесному влагосодержанию семян горчицы белой сорта «ВНИИМК-162» и лука репчатого сорта «Штутгартер ризен» от относительной влажности воздуха при  $t = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Опытные функции  $u_p = f(\varphi)_{t=37^{\circ}\text{C}}$  для семян лука репчатого сорта «Штутгартер ризен» для целей кинетического расчета аппроксимированы полиномом третьей степени и уравнением Гендерсона. Первый из них лучше соответствует опытными данным, а второе позволяет обоснованно переносить опытные данные на иные температурные условия.

Опытные константы уравнения (2) по порядку величин согласуются с их значениями для семян других культур.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия. 1980. 248 с.;  
**Rudobashta S.P.** Mass Transfer in Systems with a Solid Phase. M.: Khimiya. 1980. 248 p. (in Russian).
2. Лыков А.В. Теория сушки. Изд. 2-е, перер. и доп. М.: Энергия. 1968. 472 с.;

3. **Климов А.М., Рудобашта С.П., Тепляков Ю.А., Нечаев В.М., Михайлов Г.М.** // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 117-120;  
**Klimov A.M., Rudobashta S.P., Teplyakov Yu.A., Nechaev V.M., Mikhaylov G.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 117-120 (in Russian).
4. **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 Selkhozsiroya. 2010. N 8. P. 24-28 (in Russian).
5. **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 Selkhozsiroya. 2012. N 8. P. 42-46 (in Russian).
6. **Рудобашта С.П., Зуева Г.А., Дмитриев В.М., Зуев Н.А.** // Изв. вузов. Химия. и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 103-107;  
**Rudobashta S.P., Zueva G.A., Dmitriev V.M., Zuev N.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57 N 1. P. 103-107 (in Russian).
7. **Забавин И.С., Рудобашта С.П.** // Труды междунар. науч.-технич. семинара «Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов». Воронеж. 2010. С. 330 - 336;  
**Zabavin I.S., Rudobashta S.P.** // Proceedings of the international scientific and technical seminar "Actual problems of drying and thermomoiist processing of materials". Voronezh. 2010. P. 330 - 336 (in Russian).
8. **Нуриев Н.Н., Рудобашта С.П.** // Сб. науч. трудов МГАУ «Электрические аппараты и электротехнологии сельского хозяйства». М.: МГАУ. 2002. С. 88-93;  
**Nuriev N.N., Rudobashta S.P.** // Proceedings of MSAU "Electric devices and electrotechnologies of agriculture". M.: MSAU. 2002. P. 88-93 (in Russian).
9. **Зуев Н.А., Рудобашта С.П., Зуева Г.А., Зотова Е.Ю.** // Хранение и переработка сельхозсырья. 2012. № 5. С. 27 – 29;  
**Zuev N.A., Rudobashta S.P., Zueva G.A., Zotova E.Yu.** // Khranenie i Pererabotka Selkhozsiroya. 2012. N 5. P. 27 – 29 (in Russian).
10. **Зуев Н.А., Рудобашта С.П., Зуева Г.А., Зотова Е.Ю.** // Вестник МГАУ. М.: 2012. Вып.2. (53). С. 9 – 12;  
**Zuev N.A., Rudobashta S.P., Zueva G.A., Zotova E.Yu.** // Vestnik MSAU. M.: 2012. N 2 (53). P. 9-12 (in Russian).
11. **Schneider A.** // Holz als Roh - und Werkstoff. 1960. Jahrg. 18. Heft 7. S. 269 - 272.
12. **Henderson S.M.** // Agricultural Engineering. 1952. V. 33. N 1. P. 29 - 32.

Кафедра теплотехники, гидравлики и энергообеспечения предприятий

Е.С. Сливченко, А.П. Самарский, В.Н. Исаев, В.Н. Блиничев

## КЛАССИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ СИСТЕМ ПО ИХ СПОСОБНОСТИ К ФАЗООБРАЗОВАНИЮ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: piaxt@isuct.ru

*Обобщены теоретические и экспериментальные оценки способности кристаллизационных систем к фазообразованию. Проанализировано влияние природы кристаллизующего вещества и растворителя на положение и величину экстремумов скоростей образования и роста кристаллов, а также на их активности с целью определения классификационной принадлежности систем.*

**Ключевые слова:** кристаллизационная система, ячейка полного смешения, переохлаждение, скорость образования кристаллов, скорость роста кристаллов, гранулометрия, классификация

При разработке современных технологий процессов кристаллизации в дисперсных средах необходимо иметь информацию о природной способности кристаллизационной системы (КС) к фазообразованию. Количественная оценка такой способности может быть получена при анализе основных и частных функционалов КС. Классическая теория кристаллизации традиционно рассматривает в качестве основных функционалов КС скорости образования  $\alpha$  и роста  $\beta$  кристаллов, а в качестве частных – валовую скорость кристаллизации  $\alpha\beta^3$ , однородность  $\alpha/\beta$ , дисперсность  $\beta/\alpha$ , чистоту  $\alpha/\alpha\beta^3$  и плотность упаковки кристаллической решетки  $\beta/\alpha\beta^3$  продукционных кристаллов. При сравнении КС по их экстенсивным и интенсивным показателям высокой информативностью будут обладать положения и величины экстремумов перечисленных функционалов, а также показатели интенсивности  $\omega_\alpha = \alpha^*/\alpha_{max}$  и  $\omega_\beta = \beta^*/\beta_{max}$ , вычисленные на основе принципа соответственных состояний [1]. Такой подход к оценке природной способности КС к фазообразованию может быть использован при наличии адекватной математической модели процесса в нескольких аспектах. Во-первых, данные подобного анализа могут быть полезны при обосновании конструктивного оформления и выборе режимных параметров проектируемых кристаллизаторов периодического и непрерывного действия. Во-вторых, полученные данные могут использоваться в целях оптимизации и улучшения стабильности работы действующих технологических установок. И, в-третьих, появляется возможность классификации КС по силе влияния переохлаждения на величины экстремумов основных и частных функционалов с целью развития теоретических представлений о кристаллизации, выбора модельных КС в экспе-

риментальных исследованиях и прогнозирования поведения КС в зависимости от внешних условий.

Настоящая статья обобщает результаты анализа функционалов КС, вычисленных на основе данных физического и численного эксперимента [2-4]. Анализ проведен с использованием классической теории фазообразования Фольмера – Френкеля [5], справедливой для всех типов фазовых переходов и способов создания переохлаждения. Основные расчетные соотношения, использованные в ходе анализа, приведены в [1].

Обработка больших массивов данных физического эксперимента показывает, что в рамках теории Фольмера – Френкеля кинетика образования и роста кристаллов хорошо описывается соотношениями:

$$\alpha = L^* \left( \frac{A_\alpha}{D_\alpha} \right)^Y \cdot \exp \left[ - \frac{A_\alpha + D_\alpha \frac{T_0^2}{(K_\alpha \Delta T)^2}}{T_0 - K_\alpha \Delta T} \right], \quad (1)$$

$$\beta = B^* \left( \frac{A_\beta}{D_\beta} \right)^Z \cdot \exp \left[ - \frac{A_\beta + D_\beta \frac{T_0}{K_\beta \Delta T}}{T_0 - K_\beta \Delta T} \right]. \quad (2)$$

Статистический анализ экспериментальных данных позволил выделить в огромном множестве КС различной природы (исследовано более 700 КС) устойчивые классы, обладающие общностью кинетических параметров.

Численные значения параметров уравнений (1) и (2) для исследованных классов КС «кристалл – раствор» приведены в табл. 1.

Таблица 1

Численные значения параметров уравнений (1), (2)  
Table 1. The numerical values of the parameters of the equations (1), (2)

КС	$L'$	$B'$	$Y$	$Z$
Неорганический кристалл – вода	$3,2 \cdot 10^{31}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	-3,54	-5,33
Органический кристалл – вода (ОР*)	$9,5 \cdot 10^{17}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	-0,44	-0,48
Органический кристалл – вода +20÷80% ОР	$1,8 \cdot 10^{17}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	1,24	-0,77

Примечание: \*ОР – органический растворитель  
Note: \*OR – organic solvent

Масштабные множители  $K_\alpha$  и  $K_\beta$  связаны с переохлаждением  $\Delta T$  соотношениями:

$$\frac{1}{K_\alpha} = 0,096 + 0,017\Delta T \ln \Delta T; \quad (3)$$

$$\frac{1}{K_\beta} = 0,014 + 0,0023\Delta T \ln \Delta T. \quad (4)$$

Установлено, что для исследованных систем положения экстремумов основных и частных функционалов КС образуют ряд:

$$\Delta T_{\max(\alpha)} > \Delta T_{\max(\alpha/\beta)} > \Delta T_{\max(\alpha\beta^3)} > \\ > \Delta T_{\max(\beta/\alpha\beta^3)} > \Delta T_{\max(\beta)}$$

Типичным примером, иллюстрирующим подобную закономерность, является процесс кристаллизации тиаминбромида [6] из водного раствора. Для данной КС при  $T_0 = 343\text{K}$  определены следующие положения экстремумов функционалов КС:

$$\Delta T_{\max(\alpha)} = 44,1\text{K}; \quad \Delta T_{\max(\alpha/\beta)} = 39,0\text{K}; \\ \Delta T_{\max(\alpha\beta^3)} = 30,5\text{K}; \quad \Delta T_{\max(\beta/\alpha\beta^3)} = 27,9\text{K}; \\ \Delta T_{\max(\beta)} = 15,9\text{K}.$$

Построение температурных зависимостей положений экстремумов функционалов КС (рис. 1) может оказать существенную помощь при совершенствовании аппаратурно-процессного комплекса КС [7] и при оптимизации числа ступеней кристаллизатора.

Достоверно установлено, что переход КС через границу лабильной области ведет к нарушению правила Браве [8]. Численный эксперимент по оценке способности КС к фазообразованию проводили с использованием соотношений, приведенных в [1]. Необходимые для расчетов значения мольной теплоты кристаллизации находили по диаграмме Нивлта [9], а поверхностное натяжение на границе кристалл – раствор оценивали по методике, приведенной в [10]. Результаты ана-

лиза данных физического и численного эксперимента для некоторых изученных КС приведены в табл. 2. Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что для КС с одним типом растворителя и одним типом сингонии кристаллизуемого вещества способность к фазообразованию (по экстенсивным и интенсивным показателям) однозначно определяется соотношением  $A_\alpha/D_\alpha$ .

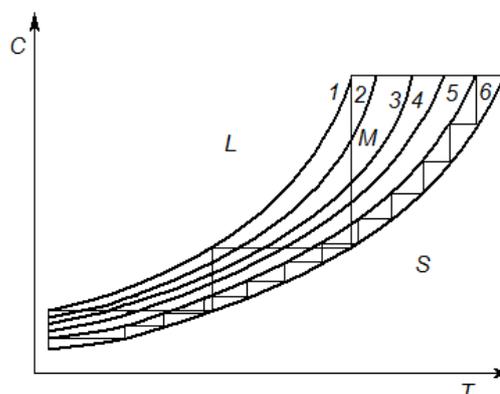


Рис. 1. Диаграмма состояний кристаллизационной системы. L,M,S – лабильная, метастабильная и стабильная области; 1 – 5 – кривые, отвечающие экстремумам функционалов  $\alpha$ ,  $\alpha/\beta$ ,  $\alpha\beta^3$ ,  $\beta/\alpha\beta^3$ ,  $\beta$ ; 6 – кривая растворимости кристаллизуемого вещества

Fig. 1. The state diagram of crystallization system. L,M,S – labile, metastable and stable regions; 1 – 5 – curves corresponding to the functionals extrema  $\alpha$ ,  $\alpha/\beta$ ,  $\alpha\beta^3$ ,  $\beta/\alpha\beta^3$ ,  $\beta$ ; 6 – solubility curve of crystalline substance

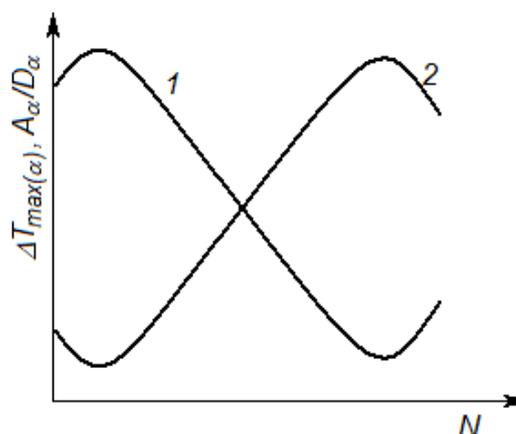


Рис. 2. Зависимости 1 -  $\Delta T_{\max(\alpha)}$  и 2 -  $A_\alpha/D_\alpha$  от мольной доли этанола N при кристаллизации тиаминбромида из водно-спиртового раствора

Fig. 2. 1 -  $\Delta T_{\max(\alpha)}$  and 2 -  $A_\alpha/D_\alpha$  dependencies on the molar fraction of ethanol, N, at the crystallization of thiamine bromide from water-alcohol solution

Необходимо отметить, что для КС с бинарными растворителями на способность к фазообразованию определенное влияние оказывает и состав растворителя. Качественный характер зависимостей  $A_\alpha/D_\alpha$  и  $\Delta T_{\max(\alpha)}$  от мольной доли этанола N при кристаллизации тиаминбромида из водно-спиртового раствора [11] приведен на рис. 2.

Таблица 2

Параметры экстенсивной и интенсивной оценки способности КС «кристалл – раствор» к фазообразованию  
 Table 2. Parameters of extensive and intensive evaluation of the ability of crystallization system "crystal - solution" to phase formation

Кристаллизующее вещество	Сингония	$T_0, K$	$\frac{A}{D} \alpha$	$\Delta T_{max(\alpha)}$ K	$\Delta T_{max(\beta)}$ K	$\alpha_{max},$ 1/М <sup>3</sup> с	$\omega_\alpha$	$\beta_{max},$ М/с	$\omega_\beta$	Растворитель
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
NaF	1	313	3,6	33,1	8,5	1,7E+22	0,056	1,5E-10	0,58	H <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5	313	5,4	30,7	7,7	1,9E+21	0,064	2,4E-12	0,78	
KCl	1	323	1,2	37,8	12,1	1,1E+24	0,027	4,2E-8	0,7	
CsCl	1	323	12,9	25,7	5,8	4,5E+18	0,083	3,6E-15	0,79	
ZnCl <sub>2</sub>	3	323	37,6	19,8	3,7	1,0E+14	0,95	2,3E-19	0,79	
KF	1	353	1,2	38,1	12,3	1,2E+24	0,026	6,1E-8	0,69	
KJ	1	353	3,0	31,8	3,3	4,3E+22	0,048	1,4E-10	0,76	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	353	0,95	30,7	13,1	2,2E+24	0,022	2,5E-7	0,62	
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	4	353	10,50	26,8	6,2	2,2E+19	0,078	1,8E-14	0,79	
FeSO <sub>4</sub>	5	313	91	38,8	13,4	2,4E+24	0,022	3,2E-7	0,61	
CoSO <sub>4</sub>	5	313	1,03	37,2	12,5	1,8E+24	0,024	1,6E-7	0,64	
Mg(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1	353	1,2	38,0	12,3	1,3E+24	0,026	6,5E-8	0,68	
MgSeO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5	353	13,4	25,4	5,7	3,3E+18	0,083	2,7E-15	0,79	
Na <sub>2</sub> BO <sub>7</sub> ·4H <sub>2</sub> O	5	363	0,79	42,9	15,0	3,3E+24	0,019	6,8E-7	0,60	
$\alpha$ -CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	6	323	0,93	38,7	13,3	2,2E+24	0,022	2,8E-7	0,62	
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	1	323	2,3	9,5	3,7	7,3E+7	0,042	4,3E-9	0,58	
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	4	323	3,7	8,8	3,4	7,7E+3	0,054	2,1E-12	0,57	
C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	4	323	1,3	19,2	11,3	3,2E+9	0,028	1,4E-15	0,65	
C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Ca	4	323	18,4	6,4	2,0	4,9E-12	0,088	1,6E-26	0,69	
HCOONa	5	373	39	11,6	5,0	1,3E-17	0,095	1,4E-31	0,70	
<i>m</i> -крезол	1	353	11,7	7,8	2,5	2,0E-7	0,081	2,4E-25	0,68	
<i>n</i> -крезол	1	353	6,8	8,7	2,9	2,5E-2	0,069	3,2E-20	0,67	
<i>l</i> -цистин	3	333	0,6	21,2	13,8	1,6E+14	0,015	7,2E-12	0,49	
<i>d</i> - цистин	3	333	2,0	18,8	10,4	4,2E+6	0,039	1,3E-17	0,68	
<i>dl</i> - цистин	4	328	10,8	13,8	6,3	4,2E-6	0,079	3,7E-25	0,73	
C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	4	323	1,6	36,8	12,7	5,3E+11	0,032	5,0E-8	0,54	CH <sub>3</sub> OH
			6,45	29,6	9,8	5,6E+101,	0,068	3,3E-9	0,59	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
			9,8	27,3	8,7	2E+10	0,077	8,2E-10	0,59	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH
			10,7	26,7	8,4	8,0E+9	0,079	6,4E-10	0,60	изо- C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH
			21,5	22,8	6,9	1,8E+8	0,090	2,8E-11	0,61	трет- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	4	323	1,27	10,5	4,4	3,6E+12	0,028	2,5E-6	0,47	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH
			1,97	9,7	3,6	1,3E+9	0,038	1,4E-6	0,53	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH
			1,8	9,8	4,0	7,6E+9	0,036	1,2E-5	0,52	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH
			2,6	9,1	3,7	8,5E+6	0,044	5,0E-9	0,55	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
			3,7	8,9	3,4	8,5E+3	0,054	2,0E-12	0,58	CHCl <sub>3</sub>

В [11] также установлено, что ход зависимостей  $\beta$ ,  $\Delta T_{max(\beta)}$  и зависимостей  $\alpha$ ,  $\omega_\alpha$ ,  $\omega_\beta$  от состава растворителя полностью повторяет ход кривых 1 и, соответственно, 2 на рис.2.

В заключение нужно сказать, что уравнения (1) и (2) пригодны для оценки способности к фазообразованию КС «кристалл – расплав» и «кристалл – пар», однако, параметрическая идентификация этих систем требует дополнительных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сливченко Е.С., Самарский А.П., Исаев В.Н., Блиничев В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 8. С. 116 -119;
2. Сливченко Е.С., Самарский А.П., Исаев В.Н., Блиничев В.Н. // Изв. Высш. Учен. Завед., Хим. Хим. Технол. 2013. V. 56. N 8. P. 116-119 (in Russian).
3. Разумовский Л.А., Сливченко Е.С., Шведов Ю.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. Вып. 5. С. 783-789;
4. Razumovskiy L.A., Slivchenko E.S. Shvedov Yu.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1973. V. 16. N 5. P. 783-789 (in Russian).
5. Сливченко Е.С., Кисельников В.Н. // Химико-фармацевт. журнал. 1979. Т. 13. Вып. 10. С. 79-82;
6. Сливченко Е.С., Кисельников В.Н. // Khimiko-pharmatsevticheskiy Zhurnal. 1979. V. 13. N 10. P. 79-82 (in Russian).
7. Супрунов Н.А., Сливченко Е.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. Вып. 3. С. 107-110;

- Suprunov N.A., Slivchenko E.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1994. V. 37. N 3. P. 107-110 (in Russian).
5. **Френкель Я.И.** Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука. 1975. 592 с.;
- Frenkel Ya.I.** // Kinetic theory of liquids. L.: Nauka. 1975. 592 p. (in Russian).
6. **Шнайман Л.О.** // Производство витаминов. М.: Пищевая промышленность. 1973. 438 с.;
- Shnaiydmán L.O.** // Proizvodstvo vitaminov. M.: Pishchevaia promyshlennost. 1973. 438 p. (in Russian).
7. **Цатуров В.А., Сливченко Е.С., Исаев В.Н.** // Соврем. наукоемкие технологии. Регион. приложение. Иваново. 2009. Т. 2. С. 58-62;
- Tsaturov V.A. Slivchenko E.S., Isaev V.N.** // Sovremennye naukoemkie tekhnologii. Regionalnoe prilozhenie. Ivanovo. 2009. V. 2. P. 58-62 (in Russian).
8. **Кузнецов В.Д.** Кристаллы и кристаллизация. М.: Изд. техн.-теор. лит.-ры. 1954. 411 с.;
- Kuznetsov V.D.** Crystals and crystallization. M.: Izd. tekhn.-teor. lit. 1954. 411 p. (in Russian).
9. **Нивлт Я.** Кристаллизация из растворов. Пер. со словацкого. М.: Химия. 1974. 150 с.;
- Nyvlít J.** Crystallization from solutions. Translated from slovak. M.: Khimia. 1974. 150 p. (in Russian).
10. **Хисамиев А.Я., Сливченко Е.С., Исаев В.Н.** // Тезисы докл. I Регион. межвуз. конф. «Химия-96» Иваново. 1996. С. 193;
- Khisamiev A.Ya., Slivchenko E.S., Isaev V.N.** // Abstracts of I Regional conference "Khimia-96". Ivanovo. 1996. P. 193 (in Russian).
11. **Кисельников В.Н., Сливченко Е.С.** // Хим.-фармацевт. журнал. 1981. Т. 15. Вып. 9. С. 75-79;
- Kisel'nikov V.N., Slivchenko E.S.** // Khimiko-pharmatsevticheskiy jurnal. 1981. V. 15. N 9. P. 75-79 (in Russian).

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии

УДК 66.011:66.023

**С.В. Натареев, А.Е. Дубкова, Т.Е. Никифорова, О.С. Натареев, А.А. Быков**

## **ИОНООБМЕННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ТАРЕЛЬЧАТОЙ КОЛОННЕ СО ВЗВЕШЕННЫМ СЛОЕМ КАТИОНИТА**

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

*Предложено математическое описание процесса ионообменной очистки растворов от ионов двухвалентных металлов в тарельчатой колонне с переточными стаканами. Установлена адекватность разработанной математической модели на примере очистки растворов от ионов цинка и кальция на сульфокислотном катионе КУ-2-8.*

**Ключевые слова:** ионный обмен, тарельчатая колонна с переточными стаканами

### **ВВЕДЕНИЕ**

Отличительной особенностью работы аппаратов со взвешенным слоем ионита является интенсивное перемешивание частиц ионита и раствора, что способствует уменьшению внешне-диффузионного сопротивления и увеличению скорости обмена ионов между фазами. В соответствии с данными [1] удельная производительность по жидкой фазе однокамерных аппаратов непрерывного действия со сплошным кипящим слоем составляет 1-5 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч). Существенное улучшение показателей работы аппарата с кипящим слоем может быть достигнуто путем секционирования слоя ионита горизонтальными тарелками. В та-

рельчатых колоннах наблюдается снижение неравномерности степени насыщения ионита поглощаемым компонентом и уменьшение продольного перемешивания фаз. В данных аппаратах удельная производительность по жидкой фазе возрастает до 10-20 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч). При этом уменьшаются загрузка ионита в аппарат и высота эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТС). Совершенствование работы ионообменного оборудования неразрывно связано с разработкой математических описаний и методик их расчета, учитывающих равновесные и кинетические закономерности ионного обмена, а также особенности движения подвижных фаз в аппарате [2].

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работе рассматривается математическое описание процесса ионообменного извлечения ионов двухвалентных металлов в тарельчатой колонне непрерывного действия со взвешенным слоем катионита, снабженной переточными стаканами (рис. 1). Аппарат представлял собой прямоугольный параллелепипед, стороны основания которого равны  $a$  и  $b$ . По высоте аппарата расположены  $N$  тарелок, нумерация которых идет снизу вверх. Катионит с заданным объемным расходом  $\bar{Q}$  и известной начальной концентрацией сорбируемого иона  $\bar{C}_{cp,ex,i}$  подается сверху через переточный стакан на  $i$ -ую тарелку, где катионит перемещается к ее противоположному концу в направлении оси  $Ox$  на расстояние  $L$ . Исходный раствор подается на  $i$ -ую тарелку снизу с объемным расходом  $Q$  и концентрацией  $C_i$ , проходит через взвешенный слой катионита высотой  $H$  и очищается до концентрации  $C_{вых,i} = C_{ex,i+1}$ , значение которой известно. Отработанный катионит с содержанием целевого компонента  $\bar{C}_{cp,i}$  выводится на нижерасположенную тарелку через другой переточный стакан, находящийся на противоположном конце рассматриваемой тарелки.

При разработке математического описания используем следующие допущения: 1) зерна катионита имеют сферическую форму; 2) ионообменное равновесие описывается нелинейным уравнением изотермы Никольского; 3) скорость процесса ионного обмена лимитируется как внешней, так и внутренней диффузией; 4) катионит, поступающий на тарелку по переточному стакану, равномерно распределяется на тарелке и перемещается к ее противоположному концу; 5) структура потока катионита на тарелке описывается диффузионной моделью с учетом эффекта продольного перемешивания; 6) раствор на тарелке идеально перемешивается, что эквивалентно допущению о рассмотрении на тарелке некоторой средней концентрации раствора; 7) в переточном стакане обмен ионами между твердой и жидкой фазами пренебрежимо мал.

Математическое описание процесса ионного обмена на  $i$ -ой тарелке включает следующие уравнения:

уравнение материального баланса в общем виде:

$$Q(C_i - C_{ex,i+1}) = \bar{Q}(\bar{C}_{cp,i} - \bar{C}_{cp,ex,i}), \quad 1 \leq i \leq N; \quad (1)$$

уравнение материального баланса по твердой фазе:

$$w \frac{d\bar{C}_{cp,i}}{dx} - q_i - \bar{D}_x \frac{d^2\bar{C}_{cp,i}}{dx^2} = 0; \quad (2)$$

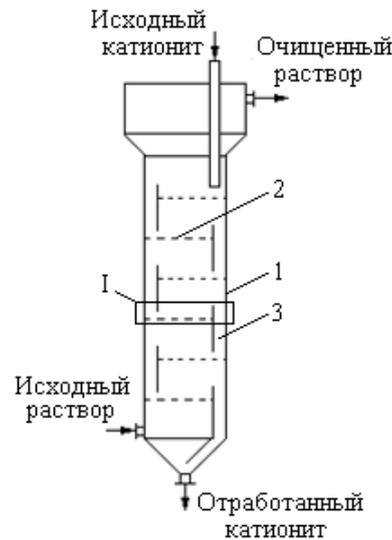
$$q_i(x) = \frac{3w}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 \frac{\partial \bar{C}_i(x,r)}{\partial x} dr; \quad (3)$$

уравнение диффузии для сферической частицы:

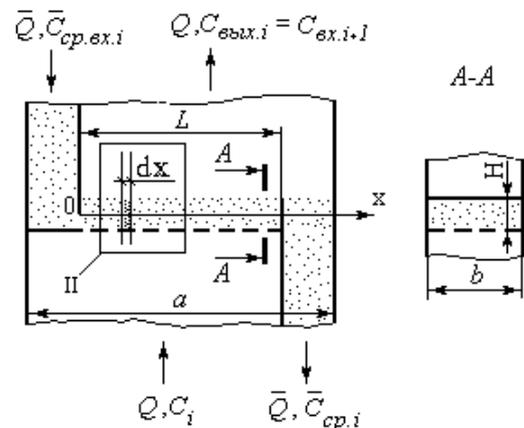
$$w \frac{\partial \bar{C}_i(r,x)}{\partial x} = \bar{D}_s \left[ \frac{\partial \bar{C}_i^2(r,x)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{C}_i(r,x)}{\partial r} \right], \quad 0 \leq r \leq r_0 \quad (4)$$

краевые условия:

$$\bar{C}_i|_{x=0} = \bar{C}_{cp,i}|_{x=0} = \bar{C}_{cp,ex,i}; \quad (5)$$



I (Увеличено)



II (Увеличено)

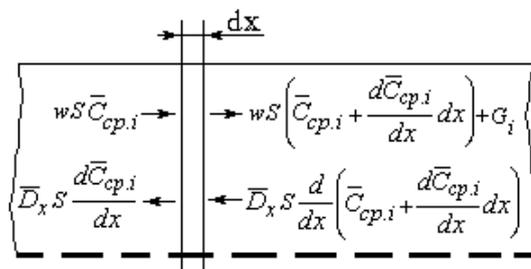


Рис. 1. Схема тарельчатой колонны: 1 – корпус, 2 – тарелка, 3 – переточный стакан

Fig. 1. The scheme of plate column: 1 – body, 2 – plate, 3 – overflow glass

$$\left. \frac{\partial \bar{C}_{cp,i}}{\partial x} \right|_{x=L} = 0; \quad (6)$$

$$\bar{D}_s \left. \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \beta [C_i - C_i^*(\bar{C}_{cp,i})]; \quad (7)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad (8)$$

уравнение изотермы Никольского, которое в случае обмена двухвалентного иона на одновалентный имеет вид:

$$K_c = \frac{(C_{ex} - C_i)^2 \bar{C}_{cp,i}^*}{(a_0 - \bar{C}_{cp,i})^2 C_i} \quad (9)$$

Здесь  $q_i = G_i / (Sdx)$ ;  $a_0$  – обменная емкость катионита, кг-экв/м<sup>3</sup>;  $C$  и  $\bar{C}$  – концентрация целевого компонента в растворе и катионите, соответственно, кг-экв/м<sup>3</sup>;  $\bar{C}^*$  – равновесная концентрация сорбируемого иона в катионите, кг-экв/м<sup>3</sup>;  $\bar{D}_x$  – коэффициент продольной диффузии твердой фазы, м<sup>2</sup>/с;  $\bar{D}$  – коэффициент диффузии в катионите, м<sup>2</sup>/с;  $G$  – сток вещества, обусловленный межфазным массопереносом, кг-экв/с;  $K_c$  – константа обмена;  $L$  – длина пути частицы катионита на тарелке, м;  $N$  – количество тарелок;  $H$  – высота кипящего слоя катионита на тарелке, м;  $r$  – радиальная координата внутри частицы, м;  $r_0$  – радиус частицы, м;  $S$  – площадь поперечного сечения слоя катионита, м<sup>2</sup>;  $w$  – действительная скорость движения катионита на тарелке в направлении координаты  $0x$ , м/с;  $x$  – координата, м;  $\beta$  – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, м/с; индекс:  $ex$  – входящий,  $вых$  – выходящий,  $cp$  – средний,  $\varepsilon$  – эффективный.

Для решения поставленной задачи используем интервально-итерационный метод, основанный на предположении о линейном изменении равновесных концентраций в твердой и жидкой фазах при адсорбции в пределах расчетного интервала [3]. Приведем уравнение изотермы (9) к виду:

$$\bar{C}_{cp,i}^{*2} - \left[ 2a_0 + \frac{(C_{ex} - C_i)^2}{K_c C_i} \right] \bar{C}_{cp,i} + a_0^2 = 0 \quad (10)$$

Последнее уравнение имеет два корня. Изотерма ионного обмена представляет собой монотонную функцию, для которой соотношение равновесных концентраций между твердой и жидкой фазами строго однозначно. В связи с этим физическому смыслу задачи будет удовлетворять следующий корень уравнения (10):

$$\bar{C}_{cp,i}^* = a_0 + \frac{(C_{ex} - C_i)^2}{2 K_c C_i} - \sqrt{\left[ a_0 + \frac{(C_{ex} - C_i)^2}{2 K_c C_i} \right]^2 - a_0^2} \quad (11)$$

Полагаем, что равновесная зависимость для  $i$ -ой тарелки есть касательная к графику нелинейной изотермы (11) в точке  $A$  с координатами  $(C_{ex,i+1}, \bar{C}_{cp,i}^*)$  (рис. 2). В этом случае равновесие ионного обмена будет описываться уравнением:

$$\bar{C}_{cp,i}^* = m C_i + d, \quad (12)$$

где  $m = \left( C_{ex}^2 - C_{ex,i+1}^2 \right) \left\{ \frac{1}{2 C_{ex,i+1}^2 K_c} + \frac{2 K_c C_{ex,i+1} a_0 + (C_{ex} - C_{ex,i+1})^2}{2 K_c C_{ex,i+1} (C_{ex} - C_{ex,i+1}) \sqrt{4 K_c C_{ex,i+1} a_0 + (C_{ex} - C_{ex,i+1})^2}} \right\} -$   
угловой коэффициент,

$d = a_0 + \frac{(C_{ex} - C_{ex,i+1})^2}{2 K_c C_{ex,i+1}} - \sqrt{\left[ a_0 + \frac{(C_{ex} - C_{ex,i+1})^2}{2 K_c C_{ex,i+1}} \right]^2 - a_0^2 - m C_{ex,i+1}}$  – величина отрезка, который отсекает прямая на оси ординат, считая от начала координат.

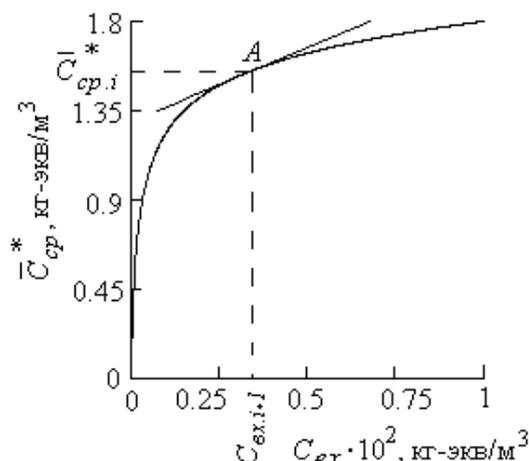


Рис. 2. Изотерма ионного обмена  $Zn^{2+} - H^+$  на катионите КУ-2-8:  $C_{вх} = 0.01$  кг-экв/м<sup>3</sup>  
Fig. 2. Ion exchange  $Zn^{2+} - H^+$  isotherm on the cation exchanger KU-2-8:  $C_{in} = 0.01$  kg-eqv/m<sup>3</sup>

Для решения системы уравнений (1)-(8) и (12) был использован метод интегральных преобразований Лапласа [4]. Решение задачи относительно стационарного распределения концентрации сорбируемого вещества в потоке катионита, движущегося на тарелке, имеет вид:

$$\frac{\bar{C}_{cp,i}(x) - \bar{C}_{cp,ex,i}}{\bar{C}_{cp,i}^* - \bar{C}_{cp,ex,i}} = \frac{1}{1 + M/3} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{\mu_n^2 (\mu_n^2 E + 1)} \left\{ e^{-\frac{\mu_n^2 \bar{D}_s x}{r_0^2 w}} - \mu_n^2 E \left[ \left( 1 - e^{-\frac{w x}{\bar{D}_x}} \right) e^{-L \left( \frac{\mu_n^2 \bar{D}_s}{r_0^2 w} + \frac{w}{\bar{D}_x} \right)} - 1 \right] \right\}, \quad (13)$$

где  $M = 3m \bar{Q} / Q$ ,  $E = \bar{D}_x \bar{D}_s / (w^2 r_0^2)$ ,  $Bi_m = \beta r_0 / (m \bar{D}_s)$

– число Био,  $A_n = 6 Bi_m (\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n)$  :  

$$\left\{ \mu_n \left[ \left( \mu_n - \frac{M Bi_m}{\mu_n} + \frac{M Bi_m}{\mu_n^3} \right) \sin \mu_n - \left( \frac{M Bi_m}{\mu_n^2} + Bi_m \right) \cos \mu_n \right] \right\}$$
  
 $\mu_n$  – корни характеристического уравнения:

$$tg \mu = \frac{Bi_m M - \mu^2}{\frac{Bi_m M}{\mu} + \mu(Bi_m - 1)} \quad (14)$$

Для определения средней концентрации сорбируемого иона в частице катионита на выходе ее из тарелки необходимо найти по уравнению (13) значение функции  $\bar{C}_{cp,i}(x)$  при  $x = L$ . Подставив значение  $\bar{C}_{cp,i}(L)$  в уравнение материального баланса (1), находим концентрацию раствора на входе в тарелку  $C_{ex,i}$ . Значения  $\bar{C}_{cp,i}(L)$  и  $C_{ex,i}$  являются исходными данными для расчета процесса ионного обмена на нижерасположенной тарелке по аналогичным уравнениям. Расчет начинается с верхней тарелки ( $i = N$ ) и заканчивается на нижней тарелке ( $i = 1$ ).

Входящий в уравнение (7) коэффициент массоотдачи в жидкой фазе  $\beta$  может быть найден по выражению, полученному на основе модели одномерного капиллярного течения [5]:

$$Sh = \frac{\beta d_r}{D} = -\frac{1}{2x_{\pm}} \ln \left[ 8 \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{G_n}{\lambda_n^2} \right) \exp(-x_{\pm} \lambda_n^2) \right], \quad (15)$$

где  $x_{\pm} = 2H / (d_r Re' Sc)$  – безразмерная продольная координата;  $Re' = v_{om} d_r / \nu$  – число Рейнольдса;  $d_r = 0.423 \varepsilon^{1.25} d_3 / (1 - \varepsilon)$  – гидравлический диаметр самого узкого сечения каналов слоя;  $Sc = \nu / D$  – число Шмидта;  $D$  – коэффициент диффузии сорбируемого иона в растворе,  $m^2/c$ ;  $\nu$  – кинематический коэффициент вязкости раствора,  $m^2/c$ ;  $d_3$  – диаметр зерна, м;  $G_k, \lambda_k$  – постоянные и собственные значения ряда, определяемые по формулам:

$$\lambda_k = 4k + 8/3; G_k = 1.01276 \lambda_k^{-1/3}, k = 0, 1, 2, \dots \quad (16)$$

В качестве определяющей скорости в  $Re'$  используется скорость относительного движения жидкой и твердой фаз  $v_{om}$ . Поскольку на тарелке имеет место перекрестное движение фаз, то модуль вектора относительной скорости может быть найден по следующей формуле:

$$v_{om} = \sqrt{v_s^2 + w_m^2}, \quad (17)$$

где  $v_s = v_n / f$  – скорость движения раствора в самом узком сечении каналов слоя,  $w_m = w_n / (1 - f)$  – скорость движения ионита,  $v_n$  и  $w_n$  – скорость движения раствора и катионита, отнесенная к поперечному сечению слоя катионита на тарелке, м/с;

$f = 0.95 \varepsilon^{1.75}$  – коэффициент минимального живого сечения каналов.

Величину доли свободного объема  $\varepsilon$  рассчитывали по уравнению [6]:

$$\varepsilon = 1.54 Re_3^{0.264} Ar^{-0.184}, \quad (18)$$

где  $Re_3 = v_n d_3 / \nu$  – число Рейнольдса для зерна,  $Ar = d_3 (\bar{\rho} - \rho) g / (\nu^2 \rho)$  – число Архимеда,  $d_3$  – диаметр зерна катионита, м;  $\bar{\rho}$  и  $\rho$  – плотность катионита и раствора, соответственно,  $kg/m^3$ ;  $g$  – ускорение свободного падения,  $m/c^2$ .

Для определения коэффициента продольного перемешивания катионита  $\bar{D}_x$  использовали следующую эмпирическую зависимость при  $25 < Ar < 10000$  и  $100 < D_a / d_3 < 550$  [7]:

$$\frac{\bar{D}_x}{\nu} = 0.13 (W - 1)^{1.3} Ar^{0.875} \Phi^{1.48} \left( \frac{H}{D_a} \right)^{-0.1} \left( \frac{D_a}{d_3} \right), \quad (19)$$

где  $W$  – число псевдооживления;  $\Phi$  – коэффициент формы частицы;  $D_a$  – диаметр аппарата, м ( $D_a = L$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки адекватности разработанного математического описания были проведены экспериментальные исследования процесса ионного обмена  $Zn^{2+} - H^+$  на катионите КУ-2-8 в тарельчатой колонне непрерывного действия с переточными стаканами. При проведении исследований были сняты кривые распределения концентрации ионов цинка в растворе по высоте аппарата в условиях установившегося режима его работы. Отбор проб раствора на анализ проводили пробоботборником из отверстий в корпусе аппарата, находящихся между тарелками выше взвешенного слоя катионита. Для определения в растворе ионов цинка использовали комплексометрический метод [8]. Для расчетов также были использованы экспериментальные данные по обмену  $Ca^{2+} - Na^+$  на катионите КУ-2-8, полученные в

Таблица 1

### Физико-химические характеристики ионообменных систем [9 - 15]

Table 1. Physico-chemical characteristics of ion exchange systems [9 - 15]

Показатель	Значение показателя	
	Обмен $Zn^{2+} - H^+$	Обмен $Ca^{2+} - Na^+$
$d_3 \cdot 10^4$ , м	5.6	6.0
$\bar{\rho}$ , $kg/m^3$	1300	
$a_0$ , $kg\text{-экв}/m^3$	1.4	1.6
$\bar{D}_3 \cdot 10^{11}$ , $m^2/c$	2.0	5.73
$D \cdot 10^9$ , $m^2/c$	1.2	1.4
$K_c$	0.32	1.06
$\nu \cdot 10^6$ , $m^2/c$	1	

работе [9,10]. В табл. 1 приведены физико-химические характеристики исследованных систем: раствор  $ZnCl_2$  – катионит КУ–2–8 (H–форма) и раствор  $CaCl_2$  – катионит КУ–2–8 (Na–форма). Основные параметры работы тарельчатых колонн с переточными стаканами представлены в табл. 2.

Таблица 2

Ионный обмен в тарельчатой колонне с переточными стаканами  
Table 2. Ion exchange in a plate column with overflow glasses

Показатель	Величина показателя	
	Обмен $Zn^{2+} - H^+$	Обмен $Ca^{2+} - Na^+$ [9, 10]
$Q \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{с}$	0.46	1.99
$\bar{Q} \cdot 10^8, \text{ м}^3/\text{с}$	3.63	5.12
$C_{ex} \cdot 10^3, \text{ кг-экв}/\text{ м}^3$	10	4.09
$C_{вых} \cdot 10^4, \text{ кг-экв}/\text{ м}^3$	6.8	0.61
$a, \text{ м}$	0.075	0.146
$b, \text{ м}$	0.02	0.03
$L, \text{ м}$	0.045	0.12
$N$	6	5
$H, \text{ м}$		
$i = 1$	0.03	0.06
$2 \leq i \leq N$	0.03	0.07
$\bar{D}_x \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$	7.33	9.21
$\beta \cdot 10^5, \text{ м}/\text{с}$	1.75	1.56
$\varepsilon$	0.64	0.64

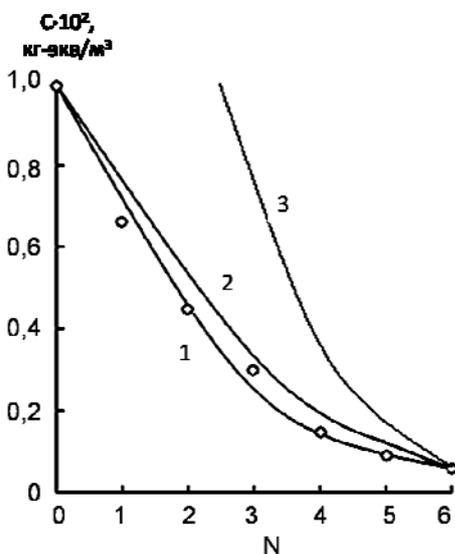


Рис. 3. Распределение концентрации ионов  $Zn^{2+}$  в жидкой фазе по высоте тарельчатой колонны с переточными стаканами: 1 – экспериментальные данные; 2 – расчетная кривая при  $\bar{D}_x = 7.33 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ; 3 – расчетная кривая при  $\bar{D}_x = 0$   
Fig. 3. Concentration distribution of  $Zn^{2+}$  ions in a liquid phase on the height of plate column with overflow glasses: 1 – experimental data; 2 – calculated curve for  $\bar{D}_x = 7.33 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ , 3 – calculated curve for  $\bar{D}_x = 0$

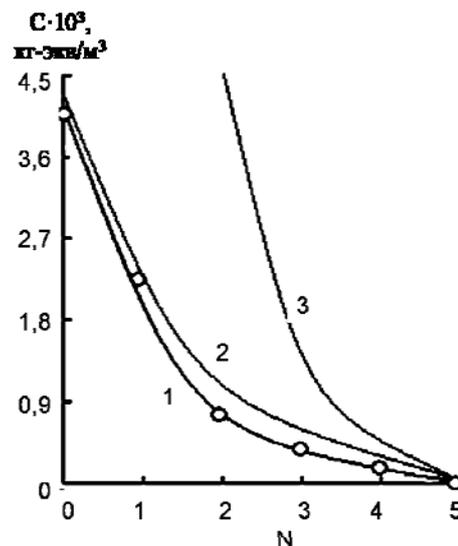


Рис. 4. Распределение концентрации ионов  $Ca^{2+}$  в жидкой фазе по высоте тарельчатой колонны с переточными стаканами: 1 – экспериментальные данные; 2 – расчетная кривая при  $\bar{D}_x = 8.24 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ; 3 – расчетная кривая при  $\bar{D}_x = 0$   
Fig. 4. Concentration distribution of  $Ca^{2+}$  ions in a liquid phase on the height of plate column with overflow glasses: 1 – experimental data; 2 – calculated curve for  $\bar{D}_x = 8.24 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ , 3 – calculated curve for  $\bar{D}_x = 0$

На рис. 3 и 4 показаны экспериментальные и расчетные кривые распределения концентрации целевого компонента в жидкой фазе по высоте аппарата соответственно для обмена ионов  $Zn^{2+} - H^+$  и  $Ca^{2+} - Na^+$ . Из их сравнения следует, что величина относительной погрешности не превышает 15%. Удовлетворительное совпадение результатов расчета и эксперимента позволяет рекомендовать разработанное математическое описание для расчета процессов ионного обмена в тарельчатой колонне с переточными стаканами.

На рис. 3 и 4 также приведены теоретические профили концентрации раствора, полученные при расчете с коэффициентом продольного перемешивания твердой фазы  $\bar{D}_x$  равным нулю. В этом случае наблюдается значительное расхождение результатов расчета и эксперимента.

#### ВЫВОДЫ

Для описания процесса ионного обмена в тарельчатой колонне со взвешенным слоем катионита предложено математическое описание, учитывающее нелинейность равновесной зависимости, смешано-диффузионную кинетику обмена ионов, продольное перемешивание твердой фазы и идеальное перемешивание раствора на тарелке. Удовлетворительное совпадение результатов расчета с экспериментальными данными по ионообменной очистке растворов от ионов двухвалентных металлов сульфокислотным катионитом

КУ–2–8, полученными авторами и заимствованными из литературы [9,10], позволили рекомендовать разработанную математическую модель для практического применения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иониты в химической технологии. Под ред. Б.П. Никольского, П.Г. Романкова. Л.: Химия. 1982. 416 с.;  
Ionites in chemical technology. Ed. B.P. Nikolskiy, P.G. Romanov. L.: Khimiya. 1982. 416 p. (in Russian).
2. **Натареев С.В., Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Кочетков А.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 30-33;  
**Natareev S.V., Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Kochetkov A.E.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehknol. 2010. V. 53. N 8. P. 30-33 (in Russian).
3. **Романков П.Г., Фролов В.Ф.** Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой). Л.: Химия. 1990. 384 с.;  
**Romankov P.G., Frolov V.F.** Mass transfer processes of chemical technology (systems with dispersed solid phase). L.: Khimiya. 1990. 384 p. (in Russian).
4. **Диткин В.А., Прудников А.П.** Справочник по операционному исчислению. М.: Высш. школа. 1965. 465 с.;  
**Ditkin V.A., Prudnikov A.P.** Handbook on operational calculation. M.: Vyssh. Shkola. 1965. 465 p. (in Russian).
5. **Кишиневский М.Х., Корниенко Т.С., Кармаев В.Н.** Термодинамика необратимых процессов и ее применение. Часть 1. Черновцы. 1984. С. 137-138;  
**Kishinevskiy M.H., Kornienko T.S., Karmaev V.N.** Thermodynamics of irreversible processes and its application. Part 1. Chernovttsy. 1984. P. 137-138 (in Russian).
6. **Крамович В.Ф., Комаровский А.А.** // Сб. тр. Гидродинамика, тепло- и массообмен в псевдооживленном слое. Иваново. 1971. С. 127-130;  
**Kramovich V.F., Komarovskiy A.A.** // Proc. Hydrodynamics, heat and mass transfer in a fluidized bed. Ivanovo. 1971. P. 127-130 (in Russian).
7. **Тодес О.М., Цитович О.Б.** Аппараты с кипящим зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. Л.: Химия. 1981. 296 с.;  
**Todes O.M., Tsitovich O.B.** Apparatus with fluidized granular bed: Hydraulic and thermal foundation work. L.: Khimia. 1981. 296 p. (in Russian).
8. **Васильев В.П.** Аналитическая химия. Учеб. для химикотехнол. спец. вузов. М.: Высш. школа. 1989. 320 с.;  
**Vasil'ev V.P.** Analytical chemistry. M.: Vyssh. shkola. 1989. 320 p. (in Russian).
9. **Комаровский А.А., Миронова Г.Ф.** Ионнообменная технология. М.: Наука. 1965. С. 114-118;  
**Komarovskiy A.A., Mironov G.F.** Ion exchange technology. M.: Nauka. 1965. P. 114 – 118 (in Russian).
10. **Комаровский А.А.** // ЖПХ. 1963. Т. 36. № 6. С. 1217 – 1223;  
**Komarovskiy A.A.** // Zhurn. prikl. khimii. 1963. V. 36. N 6. P. 1217 – 1223 (in Russian).
11. **Аширов А.** Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия. 1983. 295 с.;  
**Ashirov A.** Ion exchange purification of wastewater, solution and gases. L.: Khimiya. 1983. 295 p. (in Russian).
12. **Галкина Н.К., Соколова Л.П., Смурова Е.С., Скорняков В.В.** // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж. 1981. Вып. 14. С. 82 – 86;  
**Galkina N.K., Sokolova L.P., Smurova E.S., Skornyakov V.V.** // Theory and Practice of sorption processes. Voronezh. 1981. N 14. P. 82 – 86 (in Russian).
13. **Мелешко В.П., Рожкова М.В.** // Теория и практика сорбционных процессов. 1971. Вып. 5. С. 12 – 16;  
**Meleshko V.P., Rozhkova M.V.** // Theory and Practice of sorption processes. 1971. N. 5. P. 12 – 16 (in Russian).
14. **Робинсон Р., Стокс Р.** Растворы электролитов. М.: Изд. иностр. лит. 1963. 648 с.;  
**Robinson R., Stoks R.** Electrolyte solutions. M.: Izd. inostr. lit. 1963. 648 p. (in Russian).
15. **Комаровский А. А., Демцук П. А., Семенихина Г. Д.** Теория ионного обмена и хроматография. М.: Наука. 1968. С. 52 -59;  
**Komarovskiy A.A., Demtsuk P.A., Semenikhina G.D.** Theory of ion exchange chromatography. M.: Nauka. 1968. P. 52 -59 (in Russian).

Кафедра машин и аппаратов химических производств,  
кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии

УДК 669.712.1

И.И. Шепелев, Н.Н. Бочков, Н.В. Головных, А.Ю. Сахачев

**ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

(Ачинский филиал Красноярского государственного аграрного университета, НИО «ЭКО-Инжиниринг», ООО «ДПМК Ачинская», Институт геохимии СО РАН, ОАО «РУСАЛ Ачинск») e-mail: Ekoing@mail.ru, nbochkov@yandex.ru

*Вовлечение в производство глинозема и содопродуктов промышленных отходов ферротитанового производства и отходов шамотного футеровочного кирпича, характеризующихся повышенным содержанием оксида алюминия, обеспечивает извлечение из них ценных компонентов, при этом достигается повышение выхода товарных продуктов и экономия сырьевых компонентов, а также сокращение отвалов, что приводит к снижению вредного воздействия на окружающую среду. При использовании гипсоангидритовых отходов производства фтористого алюминия попутно повышается выход сульфата калия и снижается расход известняка.*

**Ключевые слова:** ресурсосберегающие технологии, глинозем, содопродукты, шлам ферротитанового производства, отходы шамотного кирпича, гипсоангидритовые отходы

В последнее время, наряду с возрастающими требованиями к охране окружающей среды, наблюдается тенденция к снижению запасов высококачественного сырья и переходу в ходе промышленной переработки на более бедные руды. В используемом сырье уменьшается содержание ценных компонентов и возрастает количество примесей. Все это приводит к росту выбросов и увеличению удельного количества отходов. В связи с этим, необходима разработка экологически безопасных методов и ресурсосберегающих технологических процессов, обеспечивающих комплексное использование природных и техногенных ресурсов.

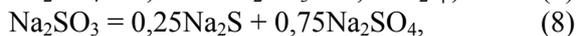
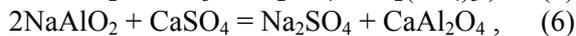
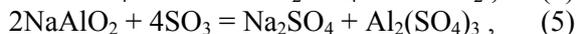
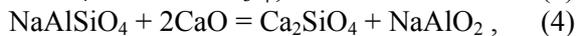
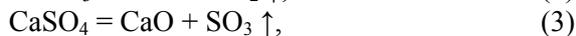
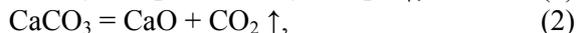
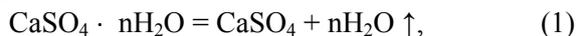
На ОАО «РУСАЛ Ачинск» (Ачинский глиноземный комбинат – АГК), в связи с истощением основных запасов нефелиновых руд Кия-Шалтырского рудника и отсутствием в регионе равноценного нефелинового сырья, предложено в качестве наиболее приемлемого варианта решения сырьевой проблемы применять технологические добавки, повышающие содержание ценных компонентов. Это позволит, не снижая выпуска продукции и ее качества, существенно продлить сроки эксплуатации действующего месторождения, а также использовать забалансовые запасы руды.

В качестве перспективного решения по введению сырьевых добавок в нефелино-известняковую шихту на АГК рассмотрены возможности использования природных видов сырья, в частности, бокситовых месторождений России. Однако запасы бокситов в действующих рудниках в своем большинстве выработаны, а промышленное освоение новых месторождений бокситов, в том числе, Средне-Тиманского месторождения (проектное содержание  $Al_2O_3$  – 47.85 % масс.) в Республике Коми, представляет значительные экономические трудности.

В настоящее время, в качестве источника добавок, необходимых при производстве глинозема и содопродуктов на ОАО «РУСАЛ Ачинск», предлагается использовать более доступный вид – вторичное сырье, а именно производственные отходы: шлаки ферротитанового производства (ФТП), отходы шамотной футеровки (ОШФ) и гипсоангидритовые отходы (ГАО).

Предварительно был пополнен комплекс теоретических исследований, позволивших детально изучить механизм физико-химических превращений в процессе спекания глиноземсодержащих шихт с различными сырьевыми добавками. Например, превращения, которые наблюда-

ются в процессе термообработки гипсоангидритовых отходов в составе нефелиново-известняковой шихты, протекают в соответствии с химическими реакциями:



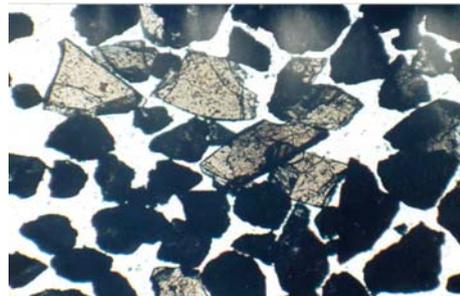
В дальнейшем возможность протекания реакций (1-9), установленная на основании физико-химического моделирования [1], была подтверждена результатами экспериментальных исследований [2].

*Шлаки ферротитанового производства.* Данный вид отходов отличается наиболее высоким содержанием оксида алюминия и является отвальными шлаками. Эти отходы (запасы оцениваются в 3 млн. тонн) практически не перерабатываются и складываются на территории металлургических предприятий. В настоящей работе рассматривались шлаки ОАО «Ключевский завод ферросплавов». По химико-минералогической структуре шлак представляет собой сложную шпинель –  $[\text{CaAl}(\text{FeTiCr})]\text{AlO}_4$ . Рентгенофазовый анализ проб показал, что в шлаках возможно присутствие нескольких модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в переходном состоянии. Свободный глинозем присутствует в них главным образом в виде  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , т.е. в наиболее упорной корундовой полиморфной модификации. В ходе предварительных технологических исследований по автоклавному выщелачиванию шлака было определено, что 2-часовая гидрохимическая обработка измельченных образцов каустическим раствором с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}$  300 г/л при Ж:Т=10:1 при 200 °С в автоклавах, в раствор переходит не более трети оксида алюминия. Такое поведение исходного сырья при очень высоком кремневом модуле можно объяснить только преобладанием корундовой модификации, поскольку другие формы глинозема в этих условиях вскрываются практически полностью. Микрофотографии измельченных шлаков показали, что основная масса частиц имеет выраженную кристаллическую форму (рис.1 а,б). Визуально их можно разделить на светлые и темные в сопоставимых количествах. При компьютерной обработке полученных с помощью микроскопа, цифровых изображений установлено, что доля корундовых частиц в образцах составляет 50-70 %. Предварительно были проведены эксперименты по спеканию

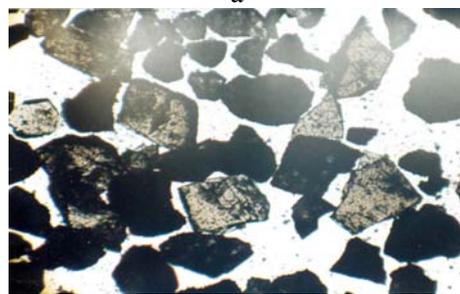
с новым техногенным сырьем с содой с варьированием отношений в двухкомпонентной шихте. Расчеты состава шихт вели на образование алюмината натрия по реакции:



в пропорциях по отношению к стехиометрии 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5.



а



б

Рис. 1. Микрофотографии измельченных шлаков ферротитанового производства в отраженном свете (увеличение x 100)  
Fig. 1. Micrographs of grinded slags of iron-titanium production in reflected light (magnification x 100)

Шихты готовили путем смешения измельченного до 315 мкм шлака с кальцинированной содой в механической ступе до получения однородных смесей. Готовые шихты увлажняли и прессовали в брикеты цилиндрической формы диаметром 20 мм и высотой 50-60 мм. Брикеты высушивали на воздухе в течение суток и спекали на поду лабораторной муфельной печи. Рентгенофазовый анализ спеков показал, что в пробах обнаружено присутствие перовскита, твердого раствора Са в алюминате натрия, отвечающего формуле  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ . Идентифицированы также фазы двухкальциевого силиката  $\alpha\text{'-C}_2\text{S}$  и гематита идентифицированы как возможные. Фазовый состав хорошо коррелируется с результатами рентгеноспектрального анализа. Как показали результаты лабораторных исследований, при спекании нового сырья с содой проявляются обычные для этого процесса закономерности, и при расчете двухкомпонентной шихты оптимальным является отношение, близкое к 1,0.

В процессе опытно-промышленных испытаний вскрытие техногенных минералов в составе

отходов ФТП проводили методом спекания со щелочными компонентами для связывания глинозема в растворимые алюминаты. В условиях глиноземного производства добавочное сырье следует подмешивать в шихту, направляемую во вращающиеся печи цеха спекания. В соответствии с аппаратурно-технологической схемой, шлак после доставки в железнодорожных вагонах на Ачинский глиноземный комбинат направлялся в сырьевой цех, где подвергался среднему и мелкому дроблению в конусных дробилках типа КСД – 2200 и КМД – 2200. Дробленный шлак через систему конвейеров загружали в бункер с объемом около 600 тонн. Из бункера шлак тарельчатым

питателем подавался на весоизмеритель, куда также подавали нефелиновую руду из рудного бункера. Полученная смесь поступала в мельницу, в которой осуществлялся совместный размол шлака с нефелиновой рудой на обратном содовом растворе. Приготовленная нефелиново-шлаковая пульпа из мельницы поступала в мешалку, и затем направлялась на переработку в спекательный и гидрохимический переделы в соответствии с технологической инструкцией «Производство глинозема» ОАО «РУСАЛ Ачинск».

Химический состав материалов, введенных в производство в период подачи шлаков, представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав материалов шихты с добавками шлака ФТП  
Table 1. Chemical composition of the charge materials with additions of slag

Наименование	Содержание оксидов, % масс.									
	П.п.п.	R <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
Нефелиновая руда	4.87	12.68	39.68	8.48	1.38	4.45	26.37	0.4	0.13	0.19
Известняк	42.63	н/обн.	1.44	53.53	0.66	0.4	0.41	0.06	н/обн	0.03
Шлак	н/обн	н/обн	1.96	12.22	н/обн	8.51	57.97	15.04	0.76	н/обн

Примечание: П.п.п. – потери при прокаливании; R<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O; н/обн – не обнаружено (ниже пределов чувствительности метода анализа)

Note: П.п.п. – losses at annealing; R<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O; н/обн – was not detected (lower than sensitivity level of analysis method)

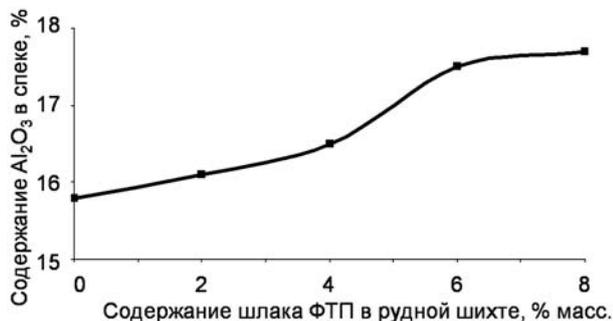


Рис. 2. Изменение содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в спеке в зависимости от ввода шлака ферротитанового производства (ФТП) в рудную шихту

Fig. 2. Changing the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the sinter depending on the input of slag of iron-titanium production (FTP) to ore charge

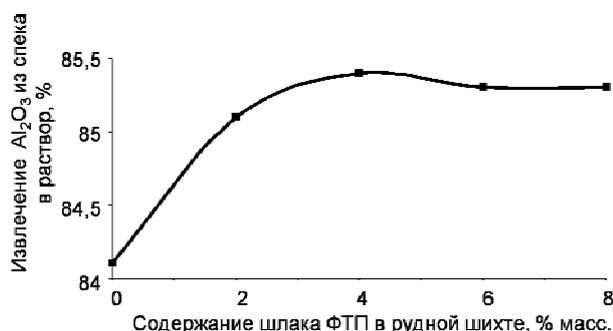


Рис. 3. Изменение извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из спека в раствор в зависимости от ввода шлака ферротитанового производства (ФТП) в рудную шихту

Fig. 3. Changing the extraction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the sinter to a solution depending on the input of slag of iron-titanium production (FTP) to ore charge

Во время 1-го этапа опытно-промышленных испытаний на АГК ввод шлаков ферротитанового производства осуществлялся с учетом состава сухой рудной смеси (шихты) в количестве 2.1 % масс. Это обеспечивало увеличение содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в спеке на 0.4 % масс. (рис. 2). Ввод шлака ФТП при данной дозировке был равнозначен вводу Тиманского боксита в количестве 3.6 % масс. На следующем этапе испытаний было введено в шихту 9780 тонн шлаков (20 т/ч), при дозировке шлака в рудную смесь 3.6 % масс. Величина стандартного извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из спека осталась на прежнем уровне 85.1-85.2 % (рис. 3), что при его более высоком содержании в сырьевой смеси по сравнению с периодом без ввода шлака привело к росту выпуска глинозема на 2.6 % (при этом общий прирост составил 2080 т).

При средней цене глинозема 9600 руб/т полученная прибыль комбината от ввода шлака ФТП составила около 20 млн. руб. В то же время, дозировка шлака в указанных пределах не потребовала дополнительного оборудования в спекательном и гидрохимическом переделах.

В связи с тем, что отходы ФТП содержали соединения титана и хрома, была проведена оценка распределения этих соединений по всей технологической цепочке получения глинозема и содопродуктов. Химический анализ показал, что с вводом до 3.6 % масс. шлака содержание оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шихте увеличилось с 0.0079 % до

0.011 % масс.; а в спеках соответственно с 0.018 % до 0.024 % масс. Несмотря на растворимость оксида хрома (до 70-75 %), исследования алюминатных растворов после выщелачивания спеков с ферротитановыми шлаками, а также растворов, используемых в содопоташном производстве, показали, что изменения содержания соединений хрома в них были незначительны. Содержание  $TiO_2$  в шихте после дозировки шлака увеличилось с 0.2 % до 0.26 % масс. Химическим анализом подтверждено, что соединения титана не переходят в белитовый (нефелиновый) шлак и концентрируются в содовом растворе. Вместе с тем, увеличение в нем содержания оксида титана с  $0.001 \cdot 10^{-3}$  % до  $0.03 \cdot 10^{-3}$  % масс. не повлияло на качество выделяемых содопродуктов.

Биотестирование нефелинового шлака, с учетом условий его складирования [3], показало, что класс опасности отходов не изменился и остался V классом (не опасные отходы). Оценка воздействия на окружающую природную среду, выполненная в рамках реализации проектов «Увеличение выпуска глинозема до 1.1 млн. тонн» и «Наращивание карт шламохранилища № 1 и № 2», свидетельствует, что дополнительный ввод в нефелиново-известняковую шихту отходов в пределах до 3.6 % не приводит к увеличению выбросов загрязняющих веществ выше допустимых значений. Расчетные приземные концентрации загрязняющих веществ на границе санитарно-защитной зоны составили менее 0.05-0.1 ПДК по всем веществам и сохранились после проведения испытаний. Выделений загрязняющих веществ в атмосферу с поверхности шламовой карты не зафиксировано.

Таким образом, промышленные испытания показали, что ввод шлака в количестве 2-3.6 % масс. обеспечивает прирост содержания оксида алюминия  $Al_2O_3$  в спеке на 0.4-0.5% масс., и последующее увеличение выпуска глинозема на 2.6-3.0 %. Содержание примесей в товарном глиноземе за период испытаний осталось неизменным. Отрицательного влияния шлака на технологические показатели производства глинозема и содопродуктов в ОАО «РУСАЛ Ачинск» не выявлено.

*Отходы шамотного огнеупорного кирпича.* Данные отходы образуются в результате демонстрации непригодной отработанной футеровки вращающихся печей и других тепловых агрегатов. Эти отходы в течение 30 лет продолжали складироваться на территории комбината, в связи с чем, требуется выполнение работ по рекультивации нарушенных земель.

По данным фазового анализа, основными фазами, присутствующими в шамотных огнеупо-

рах являются: муллит –  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , тридимит –  $SiO_2$ , кварц –  $\alpha-SiO_2$ . Отслужившие свой эксплуатационный срок шамотные огнеупоры могут включать примеси сырьевых компонентов и продуктов производства глинозема. Химический и фазовый состав отходов шамотного кирпича приведен в табл. 2.

**Таблица 2**

**Химический и фазовый состав отходов шамотного огнеупорного кирпича, % масс**  
**Table 2. Chemical and phase composition of wastes of fireclay and refractory brick**

SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
56.76	1.90	1.56	3.32	33.24	0.11	0.13
Соединение		% масс.		Соединение		% масс.
SiO <sub>2</sub>		43.6		Fe-Mg силикат		7.3
муллит Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>		39.2		анортит CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		5.4

Возможность применения техногенных отходов в качестве сырьевой добавки в глиноземную сырьевую шихту обусловлено сходством их по химико-минералогическим характеристикам с низко-щелочными алюминиевыми породами. По сравнению с нефелиновой рудой ОШФ отличаются более высоким содержанием глинозема (от 32 до 45 % масс.).

Для проверки того, насколько вовлечение данных отходов в шихту может снизить расход руды и улучшить качество спека [4], были выполнены лабораторные исследования. При этом все компоненты глиноземной шихты измельчали до крупности 0.08 мм. Шихту спекали в лабораторной электропечи при температуре 1250 – 1270 °С. Скорость нагрева печи до 1000 °С – 17 град/мин, от 1000 °С до заданной температуры – 4.2-4.5 град/мин, выдержка составляла при этом 15 мин. Выщелачивание спеков выполняли по методике стандартного выщелачивания, расчет извлечения глинозема и щелочей проводили по химическому составу спеков и шламов.

Исследования показали, что добавка отходов шамотного огнеупорного кирпича в глиноземную шихту даже в минимальных количествах (0.1 % масс.) позволяет снизить расход нефелиновой руды не менее, чем на 6000 т/г при сохранении тех же технологических показателей по извлечению глинозема. Так, при спекании шихты с добавками ОШФ извлечение глинозема находилось на уровне извлечения глинозема из спека без добавок шамотного кирпича – 91.0-91.5 %. Отмечено, что увеличение добавки шамотных отходов более 11 % масс. потребует, из-за повышенного содержания оксидов алюминия и кремния, увеличения расхода известняка для связывания в шихте

Таблица 3

## Химический и фазовый состав гипсоангидритовых отходов, % масс

Table 3. Chemical and phase composition of gypsum-anhydrite wastes

SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	F	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
0.55	38.1	0.1	0.25	0.2	51.3	1.18	0.1	0.13
Соединение		Содержание, % масс		Соединение		Содержание, % масс		
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O		36.6		CaF <sub>2</sub>		2.4		
CaSO <sub>4</sub>		54.0		(Na <sub>2</sub> O·K <sub>2</sub> O)·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.6		
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O		5.4		прочие соединения		1.0		

SiO<sub>2</sub>, а для восполнения недостатка щелочей – дополнительного ввода содового раствора. Отсюда следовало, что дозировка указанных отходов в количестве от 0.1 до 11 % от массы нефелиновой руды обеспечивает экономический эффект и технически легко осуществима.

В ходе проведения промышленных испытаний шамотный кирпич, отслуживший свой срок, доставляли на площадку узла приема и загрузки материала, затем через питательный бункер подавали на совместное дробление с рудой для подготовки глиноземной шихты. По практическим соображениям дозировку отходов шамотного кирпича осуществляли из расчета 1% от массы нефелиново-известняковой шихты.

Промышленные испытания показали, что введение добавки ОШФ в глиноземную шихту на уровне 1% масс. дает возможность снизить расход нефелиновой руды на 6500 – 7000 т/г. А за счет более полного извлечения полезных компонентов, сократить количество образуемого нефелинового шлама. Кроме того, ввод алюминийсодержащих отходов шамотного кирпича обеспечил дополнительный выпуск товарного глинозема в количестве 1960 т/г и получение прибыли в размере 18.8 млн. руб./г.

Таким образом, результаты промышленных испытаний позволили приступить к утилизации складированных производственных отходов путем их вовлечения в производственный технологический процесс шихтоподготовки.

В последующие годы в процесс приготовления шихты было направлено более 50 тыс. т отходов огнеупорного шамотного кирпича, при этом достигнута экономия природных сырьевых ресурсов: нефелиновой руды около 30 тыс. т. Ввиду того, что в отходах шамотного кирпича практически отсутствуют загрязняющие вещества, поэтому при их утилизации в технологию получения глинозема вредного влияния на окружающую среду не отмечено.

*Гипсоангидритовые отходы.* Данные отходы представляют собой ценный для комплексного применения сульфатсодержащий компонент, и, размещены на территории комбината в количестве 120 тыс. тонн. Они являются побочным отходом производства фтористого алюминия и состоят на 93 – 95% масс. из смеси гипса, ангидрита и полуводного сульфата кальция. Химический и фазовый состав ГАО приведен в табл. 3.

В качестве эффективных способов вторичного использования данных отходов нами предложено вовлекать их в процесс шихтоподготовки и направлять в печи спекания глиноземного производства [5].

Необходимость дополнительного ввода данной добавки в шихту обусловлена в первую очередь недостатком оксида серы (VI) в определенные периоды в растворах содового производства. Колебание содержания оксида серы (VI) в глиноземной шихте происходит за счет изменения содержания соединений серы в сырьевых компонентах (известняк) и в топливе (уголь). Пониженное содержание серы в этих компонентах в шихте и топливе приводит к изменению химического состава растворов содового производства и, как следствие, снижает выпуск сульфата калия.

Главная цель химико-технологической переработки гипсоангидритовых отходов в цикле спекания глиноземной шихты – это конверсия сульфата кальция в легко растворимые щелочные сульфаты (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) с одновременным связыванием кальция в двухкальциевый силикат – Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Термогравиметрические исследования, выполненные в ходе лабораторных испытаний на пробах сырьевой глиноземной шихты с добавками гипсоангидрита, показали, что основной компонент данной добавки – сульфат кальция, в окислительной среде при температурах 700–1500 °С разлагается на CaO и SO<sub>3</sub> с образованием двухкальциевого силиката и сульфатов щелочных металлов. Отмечено, что основное количество серы в процессе спекания шихты связывается в сульфаты натрия и калия. Сульфат кальция, основной компонент добавки, участвуя в процессе минералообразования при спекании сырьевой шихты, ускоряет его, образуя при этом Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Присутствующие в составе сырьевых компонентов и образующиеся при низких температурах вторичные серосодержащие соединения: CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaS, FeS катализируют процесс диссоциации CaCO<sub>3</sub>, понижая температуру процесса на 10–80 °С. Теоретически мольное количество оксидов натрия/калия по отношению к мольному количеству

SO<sub>3</sub> должно иметь избыток до 25-30%, в реальных заводских шихтах данные соотношения достигают таких значений, при которых основная часть компонентов связывается, образуя K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В производственный процесс получения глинозема и содопродуктов сульфатсодержащую добавку вводили на стадии подготовки сырья, для чего ее завешивали и направляли в дробильное отделение для совместного дробления с известняком. Установлено, что весовое соотношение вводимой добавки к известняку, следует поддерживать в пределах от 1:360 до 1:130, чтобы достигнуть необходимого содержания сульфатов в промпродуктах.

В ходе промышленных испытаний была достигнута стабильная концентрация K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и затем ее повышение в содовом растворе на 2.56 г/л. Это обеспечило, в соответствии с ранее выполненными расчетами, увеличение количества выпускаемого сульфата калия на 25.3%, подтвердив тем самым теоретические аспекты и результаты лабораторных исследований. Последующее внедрение привело к росту выпуска товарного продукта – сульфата калия, не менее, чем на 5 тыс. т/год, а расход сырьевого компонента шихты – известняка снизился на 13 тыс. т/год (рис. 4).

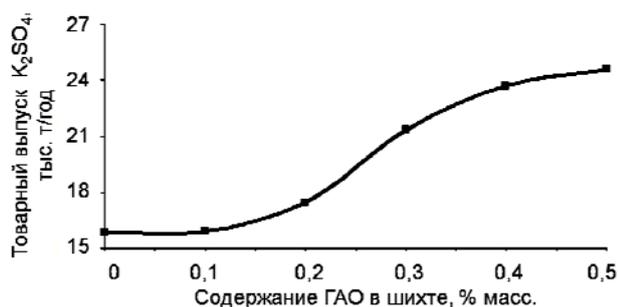


Рис. 4. Увеличение выпуска сульфата калия в зависимости от дозировки гипсоангидристых отходов (ГАО) в глиноземную шихту (по результатам промышленных испытаний)

Fig. 4. Increasing the output of potassium sulfate depending on a dose of gypsum-anhydrite wastes (GAO) to alumina charge (based on the results of industrial tests)

Кафедра агроинженерии

## ВЫВОДЫ

Результаты технологических исследований и промышленных испытаний, проведенных на Ачинском глиноземном комбинате, показали, что введение в глиноземную шихту сырьевых добавок в виде отходов ферротитанового производства и отходов шамотной футеровки позволяет снизить расход нефелиновой руды и дополнительно извлечь из них глинозем. Доказано, что при введении гипсоангидристых отходов снижается расход известняка и повышается выпуск попутного продукта – сульфата калия. Вовлечение аналогичных отходов с других предприятий отрасли в процесс шихтоподготовки дает возможность решить вопрос их утилизации, что обеспечивает сокращение отвалов и эффективное использование ценных компонентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Головных Н.В., Бычинский В.А., Шепелев И.И., Тупицын А.А. // Цветная металлургия. 2005. № 8. С. 15-24; Golovnykh N.V., Bychinskiy V.A., Shepelev I.I., Tupitsyn A.A. // Tsvetnaya metallurgiya. 2005. N 8. P. 15-24 (in Russian).
2. Головных Н.В., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Пихтовников А.Г., Шепелев И.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 89-93; Golovnykh N.V., Bychinskiy V.A., Chudnenko K.V., Pikhovnikov A.G., Shepelev I.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 10. P. 89-93 (in Russian).
3. Головных Н.В., Бычинский В.А., Тупицын А.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15. № 4. С. 417-425; Golovnykh N.V., Bychinsky V.A., Tupitsyn A.A. // Khimiya v interesakh ustoyichivogo razvitiya. 2007. V. 15. N 4. P. 417-425 (in Russian).
4. Ахметов И.У. Патент РФ № 2221747; Akhmetov I.U. RF Patent N 2221747 (in Russian).
5. Ахметов И.У. Патент РФ № 2225357; Akhmetov I.U. RF Patent N 2225357 (in Russian).

Т.А. Агеева<sup>1</sup>, В.Н. Егоров<sup>2</sup>, А.М. Колкер<sup>3</sup>, О.И. Койфман<sup>1</sup>, Н.Ш. Лебедева<sup>3</sup>, О.Г. Синяшин<sup>4</sup>, С.А. Сырбу<sup>1</sup>, О.Н. Чупахин<sup>5</sup>

**НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ  
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ – ЭФФЕКТИВНАЯ ПЛОЩАДКА В ПОДГОТОВКЕ КАДРОВ  
ВЫСШЕЙ КВАЛИФИКАЦИИ**

<sup>1</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет,

<sup>2</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского,

<sup>3</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,

<sup>4</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Казанского научного центра РАН,

<sup>5</sup> Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского)

e-mail: tageeva@isuct.ru, koifman@isuct.ru, syrbu@isuct.ru, nat.lebede2011@yandex.ru

Современное развитие общества обуславливает необходимость создания и внедрения новых подходов к подготовке специалистов высшей квалификации в области химии и наук о материалах. Причиной тому являются два аспекта. Первый основан на требованиях общества – нужны высококлассные специалисты, способные решать самые разнообразные научно-технические задачи, владеющие современными технологиями и способные предложить и реализовать инновационную идею. Об этом, в частности, говорится в государственной программе Российской Федерации «Развитие образования» на 2013-2020 гг., целью которой являются: обеспечение соответствия качества российского образования меняющимся запросам населения и перспективным задачам развития российского общества и экономики, повышение эффективности реализации молодежной политики в интересах инновационного социально ориентированного развития страны [1]. Кадровый вопрос является острым, практически во всех отраслях промышленности не хватает квалифицированных специалистов, особенно инженеров. Кадровый голод настигает и научную сферу.

Второй аспект связан с обилием информации. С каждым годом наши понятия об окружающем мире расширяются, детализируются знания и открываются законы и закономерности, создается новое оборудование и приборы, которые позволяют получить принципиально новые данные. Как в постоянно меняющихся условиях подготовить специалиста высшей квалификации? Ответ очевиден – это создание системы многоуровневого непрерывного образования (начального, среднего,

высшего и дополнительного профессионального образования), которая включает развитие базовых кафедр и лабораторий, создание интегрированных научно-образовательных комплексов.

Важным понятием научного потенциала страны является научное сообщество. До недавнего времени выделяли три группы научных сообществ: академическая наука, которая в условиях централизованной государственной системы обеспечивала высокое развитие практически всех фундаментальных направлений; отраслевая наука, основной задачей которой являлось внедрение передовых технологий или усовершенствование существующих технологических решений; вузовская наука, подготавливающая кадры и вносящая свой вклад в академическую и отраслевую науку. Экономическая, политическая ситуация, сложившаяся в нашей стране в 90-ые годы существенно изменили представленную картину: отраслевая наука практически исчезла, академическая и вузовская наука понесли серьезные потери. Проблемные научные лаборатории вузов практически прекратили свое существование, уровень подготовки кадров, особенно высшей квалификации, снизился. Однако большинство научных школ сохранилось, и именно на базе данных школ возможно возрождение Российской науки.

Следует отметить, что понятие «научная школа» многозначно, научные школы – это не только и не столько административные, производственные образования в научных подразделениях, вузах, институтах, но и один из типов научного сообщества, особая форма кооперации научной деятельности. Научная школа - это не только кол-

лектив, члены которого разделяют в целом взгляды и подходы к решению той или иной научной проблемы, это и самая эффективная форма подготовки кадров высшей квалификации. Научная школа – это организация тесного, постоянного, неформального общения ученых, обмена идеями и обсуждения результатов, передача опыта и знаний от старшего поколения к младшему. Каждая научная школа способствует развитию новых представлений в науке с сохранением традиций. В области естественных наук вопросы преемственности особенно значимы, так как включают не только блок научных знаний, но и методологическую, экспериментальную составляющую, ведь необходимо передать не только научные знания, но и опыт работы на современном исследовательском оборудовании, научить квалифицированно обрабатывать полученные сведения и их интерпретировать. Основными характеристиками научных школ (известность в научном сообществе, высокий уровень исследований, их оригинальность, научная репутация, научные традиции, преемственность поколений) в полной мере соответствуют следующие научные школы:

«Создание синтетической платформы для направленного получения гетероциклических соединений, предназначенных для лечения заболеваний опухолевой и вирусной природы», «Прямая функционализация C(sp<sup>2</sup>)-Н связи в аренах и гетаренах», «Дизайн фторгетероциклов для создания новых лекарственных средств» (руководитель О.Н. Чупахин);

«Направленный синтез полифункциональных элементоорганических соединений с заданной трехмерной архитектурой, как основа для создания материалов и технологий нового поколения», «Молекулярный дизайн гибридных элементоорганических молекул – новых структурных блоков для создания материалов нового поколения», «Дизайн элементоорганических и координационных соединений с заданной трехмерной архитектурой как основа для создания нового поколения молекулярных устройств и функциональных материалов» (руководитель О.Г. Синяшин);

«Химия макрогетероциклических соединений на основе порфиринов и их аналогов. Направленный синтез и исследование физико-химических свойств новых материалов», «Химия макрогетероциклических соединений на основе порфиринов и их аналогов. Создание методологии получения полифункциональных материалов на их основе» (руководитель О.И. Койфман).

В ИХР РАН продолжают свою деятельность две ведущие научные школы. Первая, руководителем которой являлся основатель института

Г.А. Крестов, внесла неоценимый вклад в развитие теории растворов. Г.А. Крестовым и его учениками были заложены принципы нового структурно-термодинамического подхода к исследованию сольватации, позволяющего создавать жидкофазные материалы с заданными свойствами, использовать смешанные растворители как эффективное средство управления процессами, осуществлять реакции, протекание которых в чистых традиционно используемых растворителях невозможно. Вторая интенсивно развивающаяся в ИХР РАН научная школа в области химической гидродинамики, теории и практики разделения гетерогенных систем основана академиком А.М. Кутеповым.

Твердая позиция руководителей научных школ и активная научно-организационная деятельность в тяжелый для всей страны период реформ позволили научным школам в ИГХТУ (Иваново), ИОХ РАН (Москва), ИХР РАН (Иваново), ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (Казань), ИОС УРО РАН (Екатеринбург) не просто выжить, а в большей части сохранить свой научный и кадровый потенциал.

В перечисленных институтах, вузах вопросам подготовки специалистов высшей квалификации уделяется самое пристальное внимание. Например, ИХР РАН осуществляет организационное и научно-методическое обеспечение деятельности нескольких научных центров и базовых кафедр вузов г. Иваново. Научные центры образованы как совместные структурные подразделения или как совместные учебно-научные центры. В настоящее время такие структуры созданы с Ивановским государственным химико-технологическим университетом (ИГХТУ), Ивановским государственным университетом (ИвГУ), Текстильным институтом Ивановского государственного политехнического университета (ИГТА), Ивановским государственным энергетическим университетом (ИГЭУ), Ивановской государственной медицинской академией (ИГМА), Ивановской государственной сельскохозяйственной академией (ИГСХА), МГУ им. М.В. Ломоносова, Институтом проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН):

НОЦ «Теоретическая и экспериментальная химия» (НОЦ ТЭХ) на базе ИГХТУ и ИХР РАН.

НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» на базе ИГТА, ИвГУ, ИГЭУ и ИХР РАН.

НОЦ «Физико-химические основы создания биооптимизированных наноконпозиционных лекарственных препаратов для обеспечения кальциевого здоровья нации» на базе Химического факультета и Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова и ИХР РАН.

НОЦ «Новые материалы и технологии в текстильной и легкой промышленности» на базе ИГТА, ИХР РАН и малых инновационных предприятий ООО «Центр проектирования и управления качеством» (ООО «ТексПро»), ООО «Ивановское технологическое бюро «Наука» (ООО «ИТБ Наука»), ООО «ПолимерТекс».

Студенческая научно-исследовательская лаборатория (СНИЛ) «Физическая химия природных и синтетических хелатных и макроциклических лигандов и материалов на их основе».

Студенческая научно-исследовательская лаборатория (СНИЛ) «Физическая химия растворов в экстремальных неравновесных условиях»

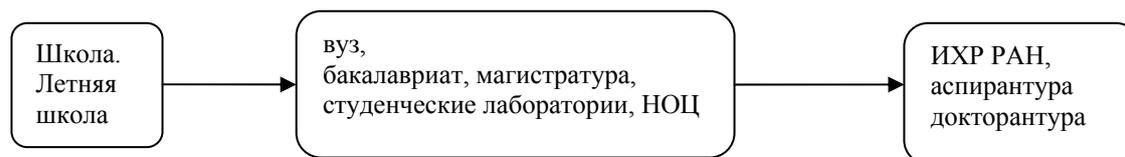
Студенческая научно-исследовательская лаборатория (СНИЛ) «Строение молекул и термодинамика высокотемпературных химических реакций»

В рамках Научно-образовательного центра «Теоретическая и экспериментальная химия» совместно с ИГХТУ проводятся мероприятия для школьников: Летняя школа юного химика, научно-методическая конференция «Инновационные идеи и методические решения в преподавании химии», Областной конкурс юных химиков на базе ИГХТУ. Мероприятия направлены на привлечение школьников старших классов, интересующихся проблемами современной химии, к более серьезным занятиям наукой посредством создания среды интенсивного интеллектуального общения. Участники школы – учащиеся 8, 9 и 10 классов средних учебных заведений г. Иванова и Ивановской области. В программе работы Летней школы: занятия по основным (фундаментальным) разделам неорганической и органической химии,

спецкурсы «Основы нанохимии», «Основы биохимии и молекулярной биологии», «Основы органической химии и химии полимеров», «Основы координационной и супрамолекулярной химии», «Химия высоких энергий», охватывающие самые современные направления развития химической науки, исследовательские практикумы (индивидуально или в составе творческих групп), творческие конкурсы, викторины, тренинги, обсуждение результатов исследований и подготовка работ на Областной конкурс юных химиков. Преподаватели Летней школы – аспиранты, магистранты, молодые кандидаты наук, сотрудники ИХР РАН. Проведение указанных мероприятий способствует активизации научно-исследовательской деятельности учащихся средних учебных заведений в области химии, предоставляет возможность учащимся реализовать научные и познавательные интересы, ознакомиться с современными проблемами химии, создать фундамент своего будущего обучения в вузе и научно-исследовательской работы.

Выпускники химических лицеев, имея хорошую базовую подготовку, быстро включаются в научно-исследовательскую работу и являются ядром в большинстве студенческих групп, в том числе в Ивановском отделении Высшего химического колледжа (ВХК) РАН, также входящем в состав НОЦ ТЭХ. В ВХК РАН реализуется Европейская многоуровневая система высшего химического образования. Базой научных исследований студентов являются лаборатории ИХР РАН и ИГХТУ.

Таким образом, реализуется последовательная преемственная цепочка подготовки кадров:



Молодые исследователи получают бесценный опыт, осуществляя научную работу в рамках научных школ ИХР РАН. Практически все поступающие в аспирантуру ИХР РАН прошли подготовку в тех или иных подразделениях образовательных структур. Это способствует успешному обучению в аспирантуре, так как молодые ученые уже имеют навык практической работы на современном научном оборудовании, препаративной работы, работы в сети Интернет, использования электронной библиотеки и различных информационных ресурсов (Web of Science, Scopus, Elsevier, ScienceDirect и др), все это позволяет в дальнейшем решать серьезные научные проблемы.

Система непрерывного образования, направленная на подготовку кадров высшей квалификации в области органической химии, действует в ИОХ РАН. На 1.01.2014 г. в ИОХ РАН действуют 7 Научно-образовательных центров и 7 базовых кафедр ведущих вузов страны. Около 140 студентов обучаются ежегодно в рамках НОЦ, базовых кафедр, лабораторий ИОХ РАН, до 90 статей в год выходят с участием студентов, работающих в Институте. В ИОХ РАН выстроена непрерывная система химического образования: «лицей-колледж-аспирантура-докторантура». С целью подготовки химиков-исследователей высокой квалификации и привлечения наиболее одаренных

из них к работе в системе Академии наук, ИОХ РАН выступил инициатором создания в 1990 г. Московского химического лицея – учебного заведения нового типа для учащихся старших классов средних школ. Для специализации лицеистов в области органической химии в 1991 г. на базе ИОХ организован Научно-образовательный центр (руководитель НОЦ - проф. С.Л. Иоффе). Главными особенностями системы являются: раннее вовлечение молодежи в систематическую научную работу; рассмотрение научной работы как неотъемлемой части научного процесса; организация долговременных пар учитель-ученик, в которых происходит творческий рост обучаемого от школьника до кандидата химических наук. С лицеистами работают свыше 50 сотрудников ИОХ РАН, проводятся ежегодные Конференции юных химиков (КОИОХ), публикуются статьи в международных и российских журналах. Сотрудниками ИОХ РАН читаются в Московском химическом лицее 5 обязательных курсов, спецкурсов и лекций. Среди обучающихся в лицее призы Международных химических олимпиад школьников, олимпиад фирмы "Хембридж", обладатели грантов Москвы. Проводится летняя химическая школа с участием одаренных школьников из Южной Кореи.

Большая часть лицеистов по окончании обучения переходит на следующий этап обучения в Высший химический колледж. Основная задача ВХК РАН – подготовка высококвалифицированных научных кадров для российской фундаментальной науки. Эффективно работают учебно-научные центры органической химии и вычислительной химии ИОХ РАН и ВХК РАН, основные задачи которых можно разделить на два направления: фундаментальная подготовка химика-исследователя широкого профиля в области общей органической химии, включая вычислительные методы, QSAR и практические навыки прове-



В ИОХ функционирует ряд учебно-научных и научно-образовательных центров с участием других вузов. Наибольший опыт работы имеет созданный в 2003 г. совместно с Кафедрой газохимии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина УНЦ «Газохимия», в работе которого ежегодно участвуют около 20 аспирантов, магистрантов и дипломников РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

С 2010 г. активно работает совместный с Химфаком МГУ НОЦ «Зеленая химия», осуществляющий образовательную деятельность в облас-

дения синтетических операций с использованием современных приемов органического синтеза, а также углубленная подготовка химиков-исследователей, специализирующихся в области органической, металлоорганической, физической и биоорганической химии (функция выпускающих кафедр ВХК РАН). Особо следует отметить привлечение к учебному процессу молодых ученых, кандидатов наук, недавних выпускников колледжа. Так, в 2006 г. проф. В.А. Смит и д.х.н. А.Д. Дильман (выпускник ВХК РАН) подготовили к изданию новый учебник по курсу Органический синтез. Выполнение практикума по спецкурсу "ЯМР-спектроскопия" проходит под руководством молодых сотрудников - кандидатов наук и аспирантов ИОХ РАН также выпускников ВХК РАН. Подобное привлечение молодых ученых к учебному процессу представляется совершенно необходимым для сохранения преемственности в научных школах. В рамках центров читаются 10 общих и специальных курсов, включая такие нетрадиционные для базовых программ, как "Механизмы реакций органических соединений" и "Практическая квантовая химия". Около 65 сотрудников ИОХ РАН руководят научной работой студентов, 13 научных сотрудников непосредственно заняты преподавательской деятельностью, читают лекции и проводят практические и лабораторные занятия. Студенты активно участвуют в работах института по грантам РФФИ, ИНТАС, МНТЦ.

Передовой опыт в подготовке кадров высшей квалификации освещается в СМИ, например учебно-научному центру ИОХ РАН и ВХК РАН была посвящена статья в газете "Поиск" N 48(914) от 1 декабря 2006 г. Общее руководство деятельностью учебно-научных центров ВХК РАН осуществляет академик О.М. Нефедов. Таким образом, выстраивается непрерывная система подготовки кадров:

ти «зеленой химии», а также широкую просветительскую деятельность в обществе по пропаганде идей устойчивого развития.

В 2010 г. совместно с Московским физико-техническим институтом и Институтом катализа СО РАН создан НОЦ «Фотокатализ» по разработке эффективных фотокатализаторов и приборов на их основе.

В 2011 г. на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИНЭОС РАН, ИОХ РАН и ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» создан НОЦ «Органическая фотони-

ка» с целью подготовки молодых магистров и специалистов высшей квалификации в области химии фотоактивных соединений. Совместно с Самарским Государственным техническим университетом в 2011 г. создан НОЦ «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и газохимии» для фундаментальной подготовки специалистов. Кроме того, в Институте функционируют 7 базовых кафедр вузов, в том числе РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, ВХК РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Астраханского Государственного университета, Самарского Государственного технического университета, совместная с химфаком МГУ кафедра РАН.

Аналогичные системы непрерывной подготовки кадров существуют в институте органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, в котором организованы НОЦ «Наноматериалы в химии и биологии», НОЦ «Функциональные материалы для технологии и энергетики», в том числе с участием зарубежных исследователей Российско-германский научно-образовательный инновационный центр «БИОМАССА» (Создан в 2010 г. совместно с Казанским национальным исследовательским технологическим университетом и Казанским (Приволжским) федеральным университетом. Поддержан грантом германского Центра исследований биомассы). В Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН действуют филиал кафедры «Прикладная экология» (ведущий вуз – Казанский (Приволжский) федеральный университет, зав. кафедрой, д.б.н. В.В. Зобов) и две базовые кафедры: «Супрамолекулярная химия» (ведущий вуз – Казанский (Приволжский) федеральный университет, зав. кафедрой акад. РАН А.И. Коновалов), «Химия и технология органических веществ и топлив» (ведущий вуз – Казанский национальный исследовательский технологический университет, зав. кафедрой академик РАН О.Г. Сияшин). Работа со школьниками ведется в рамках летнего лагеря юных химиков «Орбиталь»; научным руководителем которого со дня основания является профессор П.А. Гуревич.

Политика, направленная на восполнение и подготовку кадров высшей квалификации, проводится и в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского. Более 50% научных кадров – молодые научные сотрудники в возрасте до 35 лет. На базе ИОС функционируют филиалы кафедр органической химии Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина: УрГУ и УГТУ, совместные с кафедрой высокомолекулярных соединений УрГУ и химфаком ЧелГУ лаборатории, лаборатория Ураль-

ского научно-образовательного центра "Перспективные материалы", Научно-образовательные центры "ИОС - УПИ" и "УрГУ - ИОС"

Важной составляющей работы научного исследователя является знание принципиальных возможностей современного оборудования, умение работать на нем, анализировать результаты. В данном контексте молодые ученые имеют уникальную возможность пройти обучение и выполнить те или иные исследования в Центрах коллективного пользования оборудованием.

Следует отметить еще одну особенность подготовки кадров высшей квалификации – необходимо не только передать аспиранту фундаментальные знания, но и научить ставить их под сомнение, в противном случае не будет развития науки в рамках познание – понимание – отрицание – познание. Кроме того, стремительное развитие науки зачастую опережает скорость публикации. От момента подачи в редакцию журнала статьи или монографии до ее публикации может пройти от полугода до нескольких лет. Поэтому все более востребован методический прием – проведения школ-конференций. Школы-конференции позволяют решить целый комплекс задач. Во-первых, это площадка для обучения, организованные лектории являются квинтэссенцией современных знаний. Во-вторых, молодые ученые получают возможность доложить о результатах собственных научных изысканий, поучаствовать в прениях и дискуссиях, а, как известно, в споре рождается истина. Молодые ученые учатся излагать и отстаивать свою точку зрения. Возникают возможности кооперации, научного сотрудничества. В-третьих, реализуется обучение на примере: как другие участники школы-конференции решают те или иные научные задачи. Молодежные научные школы – один из самых эффективных инструментов при подготовке кадров высшей квалификации.

Организованная в 1996 г. академиком О.Н. Чупахиним и его учениками первая Молодежная научная школа-конференция по органической химии до настоящего времени продолжает функционировать в различных академических и учебных учреждениях. При этом ИОС продолжает оставаться основным организатором школы-конференции. Она последовательно проходила в Екатеринбурге, Новосибирске, Казани (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН), Москве (ИОХ РАН), Уфе, Иванове (ИХР РАН, ИГХТУ), Пятигорске, что послужило сохранению и развитию школы по органической химии и способствовало подготовке кадров высшей квалификации. Постепенно традиция проведения школ-конференций получила дальнейшее развитие в других областях

химии и смежных дисциплинах. Под эгидой ИГХТУ, ИОХ РАН, ИХР РАН, ИОФХ им. А.Е. Абузова КазНЦ РАН, ИОС УРО РАН регулярно проводятся школы-конференции для молодых ученых:

Молодежная научная школа-конференция по органической химии (ИОС);

Школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (ИХР РАН, ИГХТУ);

Школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ (ИГХТУ);

Школа для ученых РАН «Активизация инновационной деятельности научных организаций РАН» (ИХР РАН);

Школа компьютерного моделирования «Компьютерные методы в химии. Современное состояние» (ИХР РАН);

Всероссийская школа-конференция «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность» (ИХР РАН);

Всероссийская школа молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации (ИХР РАН, ИГХТУ);

Школы молодых ученых «Нано-, био-, информационные технологии в текстильной и легкой промышленности» (ИХР РАН, ИГХТУ);

Школы "Конформационный анализ: проблемы и достижения" (ИХР РАН);

Всероссийская Школа молодых ученых по физикохимии процессов переработки полимеров (ИГХТУ, ИХР РАН);

Всероссийская Школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения)» (ИХР РАН, ИГХТУ).

Всероссийская конференция-школа "Высокореакционные интермедиаты химических реакций" (ИОХ РАН)

Отличительной особенностью школ-конференций для молодых ученых является их многогранность. Как отмечалось выше, школа-конференция обязательно включает цикл лекций, затрагивающих различные общие вопросы химических наук и наук о материалах. При этом, что очень важно, в качестве лекторов выступают ведущие ученые – представители различных научных школ. Данный подход существенно расширяет возможности подготовки научных кадров, так как охватывает опыт нескольких научных школ, позволяет узнать новейшие достижения в химии и смежных областях, что обеспечивает интенсивный обмен мнениями и результатами, усиливает научную конкуренцию и проявляет синергетический эффект в развитии науки и подготовки кадров.

Другой находкой, позволяющей максимально полно вовлекать молодежь в науку, является выездной характер школ-конференций. Представители различных научных школ стремятся придать школам-конференциям выездной характер, что позволяет расширить аудиторию, сделать участие в школах-конференциях доступным для молодых ученых других регионов страны. Проиллюстрируем это на примерах: школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений проводилась в: 1996 г. Петергоф, Ленинградской обл.; 2000 г. Плес, Ивановской обл.; 2002 г. Московская обл.; 2005 г. С.-Петербург; 2007 г. Одесса, Украина; 2009 г. Гагра, Абхазская Республика; 2012 г. Иваново. Молодежная научная школа-конференция по органической химии: 1998, 2000, 2002, 2004, 2008, 2011, 2014 гг. Екатеринбург; 1999, 2001, 2003, 2010 гг. Новосибирск; 2005 г. Казань; 2006 г. Москва; 2007, 2012 гг. Уфа; 2009 г. Суздаль, Владимирской обл.; 2013 г. Пятигорск, Ставропольский край.

Школы-конференции, как и научные школы, растут и развиваются, их востребованность молодыми учеными определяется в первую очередь рассматриваемыми на школах-конференциях актуальными вопросами не узко специализированного характера, а зачастую междисциплинарного характера. Ярким тому примером является проводимая ИХР РАН и ИГХТУ школа-конференция "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения), которая была организована по инициативе Совета молодых ученых ИХР РАН и ежегодно проводится с 2002 г. Изначально школа-конференция имела статус внутринститутский, рассматривались вопросы, связанные со структурно-термодинамической теорией сольватации, созданием жидкофазных материалов, исследованием свойств растворителей и процессов, протекающих в растворах. Постепенно география школы-конференции "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения) расширилась, как и круг рассматриваемых вопросов – от растворов к материалам, и к настоящему времени – это школа-конференция с международным участием, в работе которой принимают участие молодые ученые из Института химии и химической технологии, института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казанского государственного технологического университета, Саратовского государственного технического университета, Южно-Уральского государственного университета, Российского химико-технологического университета, Курского государственного технического университета, Воронежского госу-

дарственного технического университета и многих других университетов, вузов и институтов.

В результате проводимой кадровой политики ИГХТУ, ИОХ РАН, ИХР РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ИОС УРО РАН были достигнуты значительные успехи: за последние годы подавляющее большинство выпускников аспирантур перечисленных институтов и ИГХТУ завершают обучение успешной защитой кандидатской диссертации, молодые ученые характеризуются высокой публикационной активностью, являются обладателями грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых «Поддержка молодых ученых», Стипендий Президента РФ молодым ученым и аспирантам, грантов РФФИ «Мой первый грант», Региональных грантов РФФИ, РФФИ на участие молодых ученых в Международных конференциях.

Высокий научный уровень позволяет аспирантам и молодым ученым ИГХТУ, ИХР РАН, ИОХ РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ИОС УРО РАН участвовать в Международных грантах и программах, проходить научные стажировки в Университете Южной Дании (Дания), Левенском католическом университете (Бельгия), Институте прикладной математики Макса Планка (Лейпциг, Германия), Университете Росток (Германия), Институте физической химии (Польша), Университете Лилля (Франция), Лундском университете (Швеция) и др, реализовывать совместные научные проекты с учеными западноевропейских стран и США в рамках научных программ Европейского Союза (INTAS, Copernicus), Американского фонда гражданских исследований и разработок (CRDF), Программы конверсии Международного научно-технического центра, программ других фондов и организаций.

В последние десятилетия в промышленно развитых странах экономический рост достигается за счет интенсификации инновационной деятельности. Мировая практика показывает, что в условиях рыночной экономики наиболее эффективным механизмом реализации инновационного процесса является коммерциализация результатов научных исследований и разработок. В нем все участники получают высоко мотивированные стимулы для быстрого достижения успеха и максимального коммерческого результата. Проведение фундаментальных и прикладных исследований, интеграция академической и отраслевой науки, содействие становлению и развитию наукоемких производств относятся к числу основных современных задач общества.

По данным Организации Объединенных Наций по вопросам образования, науки и культуры (ЮНЕСКО) / United Nations Educational, Scientific, and Cultural Organization (UNESCO) [2] Россия в рейтинге стран мира по уровню расходов на НИОКР, рассчитываемый как общий объем государственных и частных расходов на НИОКР, выраженный в процентах от валового внутреннего продукта (ВВП), находится на 32 позиции, уступая практически всем развитым странам [3]. С другой стороны, состояние российской экономики показывает необходимость перехода на инновационный путь. Для исправления ситуации в России запущена Государственная программа «Развития науки и технологии» на период до 2020 г., целью которой является формирование конкурентоспособного и эффективно функционирующего сектора исследований и разработок и обеспечение его ведущей роли в процессах технологической модернизации российской экономики.

По различным оценкам Россия обладает интеллектуальной собственностью, оцениваемой в десятки и даже сотни миллиардов долларов. Однако, в научных организациях, непосредственно занимающихся разработкой новых технологий, практически отсутствуют специалисты по инвентаризации, оценке и продаже этой собственности, что не позволяет занять соответствующий сектор мирового и отечественного рынка. Патентная защита требует больших денежных затрат и знания правил защиты интеллектуальной собственности в различных странах. Этап непосредственной коммерциализации интеллектуальной собственности связан с преодолением барьеров по защите своих рынков зарубежными странами. Все это требует участия в продаже интеллектуальной собственности специально подготовленных профессионалов, хорошо знающих стратегию коммерциализации. Поэтому для молодых ученых с 2003 г. организованы и регулярно проводятся школы – конференции с инновационной направленностью (Всероссийской школы-конференции «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность»). В 2003 г. ИХР РАН был организатором первой Школы для молодых ученых по инновационной деятельности в научных организациях РАН («Активизация инновационной деятельности научных организаций РАН», г. Суздаль, 29 сентября – 2 октября 2003 г.). В рамках школ выступали ведущие в стране специалисты в области инновационного менеджмента, представители инновационных центров, фондов. Лекции и круглые столы были организованы для обучения, подготовки молодых специалистов в области инновационной

деятельности и выявлению инновационно - привлекательных разработок. Сотрудники ИХР РАН участвуют в работе экспертных советов, в том числе Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, по программе, ориентированной на молодых ученых «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК»), популяризируют деятельность фонда и оказывают содействие молодым ученым в подготовке их инновационных проектов. Постепенно молодые ученые осваивают инновационное направление, с каждым годом увеличивается количество грантов, выигранных по программам УМНИК, СТАРТ. Инновационные разработки молодежи неоднократно отмечались дипломами и медалями на инновационных салонах, Московском Международном салоне изобретений и Инновационных технологий «Архимед», Московском международном Салоне промышленной собственности «Архимед» и др.

Таким образом, на примере проводимых на базе ИГХТУ (Иваново), ИОХ РАН (Москва), ИХР РАН (Иваново), ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (Казань), ИОС УРО РАН (Екатеринбург) школ-конференций научного и инновационного плана, показана высокая эффективность и результативность проведения школ-конференций молодых ученых в обеспечении научной и педагогической составляющей при подготовке кадров высшей квалификации в области химических наук и наук о материалах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. <http://government.ru/docs/3342>.
2. <http://www.uis.unesco.org>.
3. Энциклопедия общественного развития [Электронный ресурс] // Центр гуманитарных технологий. <http://gtmarket.ru/ratings/research-and-development-expenditure/info>.

## ПАМЯТИ ЕВГЕНИЯ МИХАЙЛОВИЧА РУМЯНЦЕВА

Прошло 12 лет, как с нами нет Евгения Михайловича Румянцева – российского ученого, настоящего интеллигента, человека недюжинного ума, наделенного множеством талантов, и фантастически работоспособного человека!

5 января 2015 г. исполнилось бы 80 лет со дня его рождения. Все стороны его деятельности можно определить только в превосходной степени: видный ученый, прекрасный руководитель и педагог, заслуженный деятель науки и техники РФ, Почетный работник высшего профессионального образования РФ, лауреат Государственной премии СССР, действительный член РАИН, доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств (1974-2002), профессор Ивановского государственного химико-технологического университета.

Сегодня мы с грустью говорим о его уходе, но хотим, чтобы о нем знали и помнили!

Е.М. Румянцев родился 5 января 1935 г. в г. Родники. После окончания средней школы в 1953-1954 гг. работал на меланжевом комбинате «Большевик», а затем служил в рядах Советской армии в авиации. В 1957 г. поступил в Ивановский химико-технологический институт на специальность «Технология электрохимических производств». Активная жизненная позиция студента Румянцева привлекала его к участию в общественной жизни вуза: в 1958-1960 гг. он был секретарем факультетского бюро ВЛКСМ, в 1960-1961 гг. – ответственным за комсомольскую работу в партийном бюро института.

В 1962 г. после окончания ИХТИ Е.М. Румянцев по распределению был направлен в г. Ржев Калининской области на производственное объединение «Электромеханика» в ОКБ научно-исследовательского института технологии и организации производства (НИАТ) и успел многое сделать для организации здесь лаборатории электрических методов обработки, которая занималась разработкой технологий и оборудования для серийного производства деталей авиационных двигателей. На сотрудников этой лаборатории Минавиапромом была возложена ответственность за разработку технологий и оборудования для электрических методов обработки деталей при постановке на серийное производство изделий в отрас-

ли. В период 1964-1974 гг. при непосредственном участии Е. М. Румянцева были спроектированы и изготовлены уникальные электрохимические станки для обработки профиля пера турбинных лопаток и ряда других деталей ЭХО-1. Была научно обоснована область их применения при изготовлении деталей летательных аппаратов, агрегатов и двигателей. Экспериментальные и технологические разработки легли в основу конструкторской деятельности моделей первых отечественных электрохимических копировально-прошивочных станков, изготавливаемых серийно. В 1970 г., работая в «Электромеханике», Е.М. Румянцев защитил кандидатскую диссертацию.

С 1974 г. Евгений Михайлович Румянцев, будучи приглашенным в Ивановский химико-технологический институт, начал работать в должности заведующего кафедрой технологии электрохимических производств и отдал этой работе все последующие годы жизни, бесценно руководя ею вплоть до своей кончины. Под руководством Евгения Михайловича в 70-е годы сотрудники кафедры активно занимались гальванотехникой, металлизацией металлов и диэлектриков, разработкой анодных материалов для химических источников тока и электрообработкой. В эти годы на кафедре появились новые сотрудники, появились свежие силы, способные воспринимать новые задачи. Разработанные коллективом способы формообразования, защищенные авторскими свидетельствами СССР, не имели аналогов в отечественной и мировой практике. Под руководством Евгения Михайловича в 1976 г. на кафедре была открыта в рамках специальности «Технология электрохимических производств» новая специализация – «Анодная обработка металлов».

Каждое начинание, каждое новое направление в деятельности Е.М. Румянцева давало положительный конечный результат. В 1982 г. он возглавил первую в ИХТИ отраслевую научно-исследовательскую лабораторию новых материалов и приборов электронной техники Министерства электронной промышленности, а в 1984 г. по инициативе Евгения Михайловича в ИХНР АН СССР была организована лаборатория электрохимии, которой он руководил на протяжении семи лет. В 1987 г. авторскому коллективу за цикл ра-

бот «Разработка теоретических основ химии неводных растворов и их практическое использование», в составе которого был и Е.М. Румянцев, было присуждено звание лауреата Государственной премии СССР.

Работая в должности проректора по учебной работе, а затем и первого проректора по учебной работе, Евгений Михайлович внес большой вклад в повышение качества подготовки специалистов, в процесс внедрения многоуровневой системы их подготовки, в создание таких новых структурных подразделений как ИУФИС, Высший химический колледж, Химический лицей, гуманитарное отделение, межкафедральная лаборатория информационных технологий и персональных ЭВМ, в появление новых кафедр и специальностей. Евгений Михайлович проявил новаторство – организовал новую специальность – «Технология художественной обработки материалов», подготовил специальность к аттестации и выпустил первых художников-технологов. В полной мере организаторский и творческий талант Евгения Михайловича, его способность перспективного мышления проявились в процессе преобразования химтеху из института в академию и далее в университет.

Евгений Михайлович Румянцев на протяжении ряда лет являлся членом редколлегии журнала «Известия вузов. Химия и химическая технология», председателем диссертационного совета по защите кандидатских диссертаций, членом научного совета по электрохимии и коррозии РАН.

Уважительное отношение к истории ивановского вуза и его коллективу, к соратникам по работе в Ржевской «Электромеханике» нашло от-

ражение в издательской деятельности. В 1997 г. появилась книга, написанная Евгением Михайловичем, «Чтобы знали и помнили», под его и соавторов редакцией появились два сборника, посвященные химтеху: «Ивановский химико-технологический институт за 75 лет» (1993 г.) и «Ивановский государственный химико-технологический университет за 80 лет» (1999 г.).

Е.М. Румянцеву как ученому и методисту принадлежит более 400 публикаций, в том числе 6 монографий, более 50 авторских свидетельств и патентов на изобретения.

Заслуги Е.М. Румянцева были по достоинству оценены государством и вузом: 1994 г. – присвоение почетного звания «Заслуженный деятель науки и техники РФ» и избрание членом-корреспондентом Академии инженерных наук РФ; 1995 г. – избрание действительным членом РАИИ, награждение знаками «Почетный работник высшего профессионального образования» и «Почетный работник высшей школы». Имя Евгения Михайловича Румянцева увековечено на стенде «Химтеховцы, удостоенные государственных наград», в портретной галерее и мемориальной доске на кафедре технологии электрохимических производств. Ему же в серии «Ученые университета» в рамках вузовского проекта «Наследие» посвящен биобиблиографический указатель, изданный в 2010 г.

Самое главное – есть продолжатели многогранной деятельности Евгения Михайловича Румянцева, есть ученики и последователи.

Все эти добрые, искренние слова сказаны в память о Евгении Михайловиче, чтобы ЗНАЛИ и ПОМНИЛИ!

Коллектив кафедры технологии электрохимических производств

С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, И.В. Красильников

## НЕСТАЦИОНАРНЫЙ МАССОПЕРЕНОС В ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ ВТОРОГО ВИДА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ. МАЛЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ЧИСЕЛ ФУРЬЕ, С ВНУТРЕННИМ ИСТОЧНИКОМ МАССЫ

(Ивановский государственный политехнический университет)

e-mail: fedosovacademic53@mail.ru, vargym@gmail.com, kasiyanenko@gmail.com, korasb@mail.ru

*Проводится математическое моделирование процессов коррозии железобетонных конструкций, протекающих по механизму второго вида. Приведены краевая задача массопроводности и ее решение в области изображений по Лапласу. Представленные результаты расчетов по полученным выражениям для малых значений числа Фурье, косвенно свидетельствуют о том, что коррозия бетона определяется физико-химическими процессами, происходящими в поверхностных слоях.*

**Ключевые слова:** коррозия, бетон, массоперенос, внутренний источник массы, профиль концентраций

Широкое применение бетона в строительстве обусловлено теми большими возможностями, которые предоставляет этот материал строителю.

На бетонные и железобетонные конструкции, эксплуатируемые в промышленных, гражданских, жилых, сельскохозяйственных зданиях, гидротехнических, мелиоративных и других сооружениях могут действовать агрессивные среды. Долговечность конструкции определяется стойкостью как бетона, так и арматуры к воздействию на них агрессивной среды.

Степень агрессивного воздействия жидких сред на бетонные и железобетонные конструкции определяется наличием и концентрацией агрессивных агентов, температурой, напором или скоростью движения жидкости у поверхности. Степень их агрессивного воздействия на бетон определяется специальными нормами по защите строительных конструкций от коррозии (СНиП 2.03.11-85). В зависимости от степени разрушения бетона при воздействии агрессивной среды различают слабо-, средне- и сильноагрессивные среды [1].

В работе [2] нами уже была представлена математическая модель диффузионного массопереноса в процессах коррозии второго вида цементных бетонов. В работе [3] было показано, что массообменные процессы в железобетонных конструкциях протекают за длительное время. При этом значения массообменного критерия Фурье, являющегося своеобразным «индикатором» процесса, оказываются равными менее 0,1. В работе [4] были рассмотрены массообменные процессы при малых значениях чисел Фурье (менее 0,1).

Математически задача массопроводности в стенке бетонной конструкции при химическом взаимодействии с агрессивным компонентом водной среды может быть представлена следующей краевой задачей:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = k \cdot \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x)}{\rho_\sigma}, \tau \geq 0, 0 \leq x \leq \delta, (1)$$

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C_0(x) (2)$$

$$\left. \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 (3)$$

$$-k\rho_\sigma \left. \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta} = q_n (4)$$

здесь:  $C(x, \tau)$  – концентрация «свободного гидроксида кальция» в бетоне в момент времени  $\tau$  в произвольной точке с координатой  $x$ , в пересчете на CaO, кг CaO/кг бетона;  $C_0(x)$  – концентрация «свободного гидроксида кальция» в бетоне в начальный момент времени в произвольной точке с координатой  $x$ , в пересчете на CaO, кг CaO/кг бетона;  $k$  – коэффициент массопроводности (диффузии) в твердой фазе, м<sup>2</sup>/с;  $\delta$  – толщина стенки конструкции, м;  $x$  – текущая координата, м;  $\tau$  – время, с;  $q_v(x)$  – источник массы вещества в результате химической реакции, кг/(м<sup>3</sup>·с);  $q_n$  – плотность потока массы вещества из бетона в жидкую среду, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $\rho_\sigma$  – плотность бетона, кг/м<sup>3</sup>.

Введем безразмерные переменные вида:

$$\theta(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C(x, \tau) - C_0}{C_0}; \bar{x} = \frac{x}{\delta}; Fo_m = \frac{k\tau}{\delta^2};$$

$$Po_m^* (\bar{x}) = \frac{q_v(x)\delta^2}{kC_0\rho_\sigma}; Ki_m^* = \frac{q_n\delta}{kC_0\rho_\sigma}, (5)$$

где:  $Fo_m$  – массообменный критерий Фурье;  $Po_m^*$  – модифицированный массообменный критерий Померанцева;  $Ki_m^*$  – модифицированный массообменный критерий Кирпичева;  $\bar{x}$  – безразмерная координата;  $\theta(\bar{x}, Fo_m)$  – безразмерная концентрация «свободного гидроксида кальция» в бетоне в точке с координатой  $\bar{x}$ .

При этом система (2)-(5) преобразуется к виду:

$$\frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} + Po_m^*(\bar{x});$$

$$Fo_m > 0; 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (6)$$

$$\left. \frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{Fo_m=0} = \theta_0(\bar{x}) \quad (7)$$

$$\left. \frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\tau=0} = 0 \quad (8)$$

$$-\left. \frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\tau=0} = Ki_m^* \quad (9)$$

Решение данной краевой задачи в области изображений по Лапласу [5] имеет вид:

$$\theta(\bar{x}, s) = -\frac{Ki_m^* \cdot ch(\sqrt{s\bar{x}})}{s \cdot \sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s}} + \frac{ch(\sqrt{s\bar{x}})}{\sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s}} \int_0^1 \theta_0(\xi) ch\sqrt{s}(1-\xi) d\xi +$$

$$+ \frac{ch(\sqrt{s\bar{x}})}{s \cdot \sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s}} \times \int_0^1 Po_m^*(\xi) ch\sqrt{s}(1-\xi) d\xi -$$

$$-\frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} \theta_0(\xi) sh\sqrt{s}(\bar{x}-\xi) d\xi - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Po_m^*(\xi) sh\sqrt{s}(\bar{x}-\xi) d\xi \quad (10)$$

Опуская громоздкую процедуру перевода слагаемых полученного выражения в область оригиналов при малых значениях массообменного числа Фурье, приведем окончательную запись:

$$\theta(\bar{x}, Fo_m) = Ki_m^*(1 \pm \bar{x}) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(1 \pm \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] -$$

$$- 2Ki_m^* \sqrt{\frac{Fo_m}{\pi}} \exp \left[ -\frac{(1 \pm \bar{x})^2}{4Fo_m} \right] +$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{\pi Fo_m}} \int_0^1 \theta_0(\xi) \exp \left[ -\frac{(1 \pm \bar{x} + \xi)^2}{4Fo_m} \right] d\xi +$$

$$+ 2\sqrt{Fo_m} \int_0^1 Po_m^*(\xi) \operatorname{ierfc} \left[ \frac{(1 \pm \bar{x} + \xi)}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi \quad (11)$$

Рис. 1 иллюстрирует динамику полей безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине конструкции. Расчеты выполнены для значения критерия Померанцева  $Po_m^*=1$ . Отчетливо виден параболический характер профиля концентраций.

Из выражения (11) следует важный частный случай: значение безразмерной концентрации «свободного гидроксида кальция» на внешней границе бетонного изделия, при значениях  $Fo_m=0,1$  и менее:

$$\theta(1, Fo_m) = -2Ki_m^* \sqrt{\frac{Fo_m}{\pi}} + \frac{1}{\sqrt{\pi Fo_m}} \int_0^1 \theta_0(\xi) \exp \left[ -\frac{\xi^2}{4Fo_m} \right] d\xi +$$

$$+ 2\sqrt{Fo_m} \int_0^1 Po_m^*(\xi) \operatorname{ierfc} \left[ \frac{\xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi \quad (12)$$

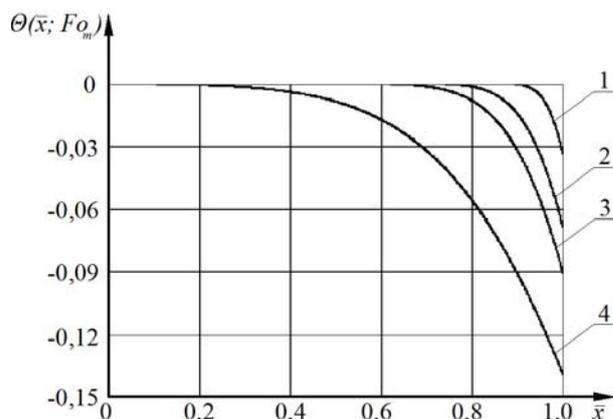


Рис. 1. Профиль безразмерных концентраций гидроксида кальция при:  $Ki_m^*=1, Po_m^*=1, Fo_m$ : 1 - 0,001; 2 - 0,005; 3 - 0,01; 4 - 0,05

Fig. 1. Profile of dimensionless concentrations of calcium hydroxide for  $Ki_m^*=1, Po_m^*=1, Fo_m$ : 1 - 0.001; 2 - 0.005; 3 - 0.01; 4 - 0.05

Приведем некоторые результаты расчетов (рис. 2) по выражению (12), т.е. покажем, как изменяется безразмерная концентрация «свободного гидроксида кальция» на поверхности бетонного изделия в агрессивной среде, в зависимости от критерия  $Fo_m$  при различных значениях критерия Померанцева.

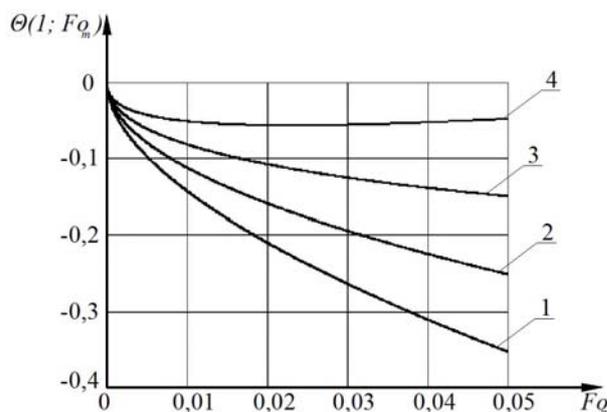


Рис. 2. Изменение безразмерных концентраций гидроксида кальция на поверхности бетонного изделия в агрессивной среде, при:  $Ki_m^*=1, Po_m^*$ : 1 - (-1); 2 - 0; 3 - 1; 4 - 2

Fig. 2. Changing the dimensionless concentrations of calcium hydroxide on the surface of the concrete product in aggressive environments for  $Ki_m^*=1, Po_m^*$ : 1 - (-1); 2 - 0; 3 - 1; 4 - 2

Полученные решения позволяют совместно с уравнениями химической кинетики производить расчеты профилей концентраций «свободного гидроксида кальция» в бетоне и находить условия, при которых эти концентрации достигают значений начала разложения высокоосновных соединений бетона: алита, белита, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита, а значит, и переходить к дальнейшим этапам изучения и моделирования развития коррозионных процессов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Степанова В.Ф.** // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве: материалы Междунар. конф. СПб: Роза мира. 2007. С. 12-15;  
**Stepanova V.F.** // Problems of durability of buildings and constructions in modern building. Proceedings of Int. Conf. SPb: Roza mira. 2007. P. 12-15 (in Russian).
2. **Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С.** // Строительные материалы. 2008. № 7. С. 35 – 39;  
**Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Kas'yanenko N.S.** // Stroitel'nye materialy. 2008. N 7. P. 35-39 (in Russian).
3. **Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С.** // Вестн. отделения строит. наук. 2009. Вып. 13. С. 93 – 101;  
**Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Kas'yanenko N.S.** // Vestnik otdeleniya stroitel'nykh nauk. 2009. N 13. P. 93-101 (in Russian).
4. **Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С., Манохина Ю.В.** // Вестн. гражданск. инженеров. 2011. № 1 (26). С. 104-107;  
**Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Kas'yanenko N.S., Manokhina Yu.V.** // Vestn. grazhdanskikh inzhenerov. 2011. N 1 (26). P. 104-107 (in Russian).
5. **Федосов С.В.** Тепломассоперенос в технологических процессах строительной индустрии. Иваново. Изд-во ИПК «ПресСто». 2010. 364 с.;  
**Fedosov S.V.** Heat and mass transfer in technological processes of building industry. Ivanovo: IPK «PresSto». 2010. 364 p. (in Russian).

Кафедра химии, экологии и микробиологии

УДК 691.321:620.197:66.021.3

**С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Н.Л. Федосова**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ ПЕРВОГО ВИДА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ**

(Ивановский государственный политехнический университет)  
e-mail: fedosovacademic53@mail.ru; varrym@gmail.com; korasb@mail.ru

*В работе приведена математическая модель процесса коррозии первого вида цементных бетонов. Представлена математическая задача массопереноса в замкнутой системе «жидкость-резервуар» при наличии внутреннего источника массы в твердой фазе. Приведены полученные решения задачи, описывающие безразмерные концентрации переносимого компонента по толщине бетона и в жидкой фазе, позволяющие рассчитывать динамику и кинетику процесса. Описана методика определения коэффициента массопереноса и мощности внутреннего источника массы.*

**Ключевые слова:** жидкостная коррозия, бетон, математическая модель, внутренний источник массы, профиль концентраций

#### ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации любая конструкция подвержена воздействию окружающей среды, которая порождает различные коррозионные процессы в бетоне. Коррозия бетона представляет собой сложный физико-химический процесс, приводящий в конечном итоге к разрушению конструкции.

По общепринятой международной классификации, предложенной проф. В.М. Москвиным [1], коррозионное воздействие любых сред на бетоны подразделяют на три основных вида:

- к коррозии 1-го вида относят процессы, возникающие в бетоне при воздействии на него

вод с малой жесткостью, когда составные части цементного камня растворяются, вымываются и уносятся перемещающейся водной средой;

- к коррозии 2-го вида относят процессы, которые развиваются в бетоне при воздействии на него жидких сред, содержащих химические вещества, вступающие в обменные реакции с составными частями цементного камня, с образованием продуктов легко растворимых водой, либо аморфных, не обладающих вяжущей способностью в зоне реакции;

- к коррозии 3-го вида относят все процессы коррозии бетона, под действием жидких агрессивных сред, при развитии которых в порах, капилля-

рах и других пустотах бетона происходит накопление малорастворимых солей, кристаллизация которых вызывает возникновение значительных усилий в стенках структуры цементного камня, ограничивающих рост кристаллических образований.

Следует заметить, что в естественных условиях редко встречается коррозия того или иного вида обособленно от остальных, но обычно наблюдается преобладание какого-либо одного вида и всегда можно проследить и учесть роль второстепенных для данного случая видов коррозии.

Известно, что за стабильность существования высокоосновных соединений бетона (алита, белита, трехкальциевого алюмината, четырехкальциевого алюмоферрита) отвечает «свободный гидроксид кальция», содержащийся в порах бетона, поэтому будет логично прогнозировать срок службы изделия исходя из его количества в теле конструкции [2].

Работами нашей научной школы начат цикл публикаций, посвящённых теоретическому исследованию и математическому моделированию процессов коррозии бетонов, протекающих по механизмам первого и второго видов [3,4].

Исследования коррозионных процессов мы проводим с точки зрения теории массопереноса. Законы массопереноса – общие для всего многообразия природных явлений, дают возможность рационального проектирования строительных конструкций в соответствии с режимами эксплуатации, оптимального подбора материала, оценки состояния конструкций. Поэтому, с научной и практической точек зрения, изучение процессов массопереноса, протекающих при коррозионной деструкции, является в настоящее время актуальной задачей.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Математически, в системе «жидкость-резервуар», задача массопроводности в стенке бетонных конструкций при взаимодействии с агрессивным компонентом водной среды может быть представлена следующей краевой задачей:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = k \cdot \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x, \tau)}{\rho_{бет}}, \quad \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta, \quad (1)$$

Начальные условия:

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C(x, 0) = C_0 \quad (2)$$

Граничные условия:

$$\frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

$$q_n = k \cdot \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)] \quad (4)$$

Здесь:  $C(x, \tau)$  – концентрация «свободного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ » в бетоне в момент времени  $\tau$  в произвольной точке с координатой  $x$ , в пересчете на  $\text{CaO}$ , кг  $\text{CaO}/\text{кг}$  бе-

тона;  $C_0(x)$  – концентрация «свободного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ » в бетоне в начальный момент времени в произвольной точке с координатой  $x$ , в пересчете на  $\text{CaO}$ , кг  $\text{CaO}/\text{кг}$  бетона;  $C_p(\tau)$  – равновесная концентрация на поверхности твердого тела, кг  $\text{CaO}/\text{кг}$  бетона;  $k$  – коэффициент массопроводности в твердой фазе,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\beta$  – коэффициент массоотдачи в жидкой среде,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $\delta$  – толщина стенки конструкции,  $\text{м}$ ;  $x$  – координата,  $\text{м}$ ;  $\tau$  – время,  $\text{с}$ ;  $q_v(x)$  – мощность объемного источника массы вследствие химических реакций, кг  $\text{CaO}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ;  $q_n$  – плотность потока массы вещества из бетона в жидкую среду,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $\rho_{бет}$  – плотность бетона,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Баланс массы переносимого компонента между твердой и жидкой фазами определяется законом сохранения масс:

$$-S \cdot \rho_{бет} \cdot k \cdot \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = V_{ж} \cdot \rho_{ж} \cdot \frac{\partial C_{ж}(\tau)}{\partial \tau} \quad (5)$$

В этом уравнении: левая часть – количество переносимого компонента через внутреннюю поверхность резервуара  $S$ ,  $\text{м}^2$  в единицу времени; правая часть – приращение массы компонента в объеме жидкости  $V_{ж}$  резервуара,  $\text{м}^3$  за единицу времени;  $C_{ж}(\tau)$  – концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в жидкости в момент времени  $\tau$ , в пересчете на  $\text{CaO}$ , кг  $\text{CaO}/\text{кг}$  жидкости;  $\rho_{бет}$ ,  $\rho_{ж}$  – плотности бетона и жидкости, соответственно,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Знак « $-$ » указывает на уменьшение концентрации компонента в бетоне.

Полагаем, что равновесие в системе подчиняется линейному закону Генри:

$$C_p(\tau) = m C_{ж}(\tau), \quad (6)$$

где:  $m$  – константа Генри, кг жидкости/кг бетона.

Для упрощения понимания решения воспользуемся критериями подобия и переведем уравнения в безразмерный вид. Тогда, математически задача массопереноса в системе «жидкость-резервуар» в безразмерном виде может быть представлена следующей системой уравнений с начальными и граничными условиями:

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} - P_{Om}^*, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1, Fo_m > 0, \quad (7)$$

$$Z(\bar{x}, Fo_m)|_{Fo_m=0} = \frac{C_0 - C(x, \tau)}{C_0} \Big|_{\tau=0} = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=0} = 0, \quad (9)$$

$$\frac{1}{Bi_m} \cdot \frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = [Z_p(Fo_m) - Z(\bar{x}, Fo_m)] \Big|_{\bar{x}=1}, \quad (10)$$

$$- \frac{\partial Z_{ж}(Fo_m)}{\partial Fo_m} = K_m \cdot \frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=1} \quad (11)$$

$$K_m = \frac{m \cdot S \cdot \delta}{V_{ж}} \cdot \frac{\rho_{бет}}{\rho_{ж}} = \frac{m \cdot G_{бет}}{G_{ж}} \quad (12)$$

где:  $Fo_m = k\tau / \delta^2$  – массообменный критерий Фурье;  $Bi_m = \beta \cdot \delta / k$  – массообменный критерий Био;  $Po_m^* = q_v \cdot \delta^2 / k \cdot C_0 \cdot \rho_{бет}$  – модифицированный критерий Померанцева;  $\bar{x} = x / \delta$  – безразмерная координата;  $Z(\bar{x}, Fo_m)$  – безразмерная концентрация переносимого компонента по толщине бетона;  $Z_p(Fo_m)$  – безразмерная равновесная концентрация на поверхности твердого тела;  $Z_{жс}(Fo_m)$  – безразмерная концентрация переносимого компонента в жидкой фазе;  $\rho_{бет}$ ,  $\rho_{жс}$  – плотности бетона и жидкости, соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $m$  – константа Генри, кг жидкости/кг бетона;  $K_m$  – коэффициент, учитывающий характеристики фаз;  $G_{бет}$  – масса бетонного резервуара, кг;  $G_{жс}$  – масса жидкости в резервуаре, кг.

Решая систему уравнений (7)-(12) в полном виде, получаем выражения, позволяющие рассчитывать динамику и кинетику процесса коррозии первого вида цементных бетонов в замкнутой системе «жидкость-резервуар» при наличии внутреннего источника массы в твердой фазе (13), (14).

Таким образом, выражения (13) и (14) позволяют в совокупности производить расчеты динамики массопереноса целевого компонента из внутренних слоев конструкции к границе раздела фаз; а также определить кинетику перехода этого компонента через границу раздела фаз и переход от границы раздела в объем жидкости в резервуаре.

В качестве примера некоторые результаты расчетов по полученным выражениям приведены на рис. 1, 2. Кривая 1 рис. 1 иллюстрирует динамику безразмерных концентраций переносимого компонента в отсутствие источника, т.е. построена по 1 и 2 слагаемым выражения (13). Кривая 2 этого же рисунка показывает вклад в профиль концентраций внутреннего источника массы, т.е. построена по 3 слагаемому выражения (13), а кривая 3 показывает фактический профиль концентраций, т.е. является суммой кривых 1 и 2.

$$Z(\bar{x}, Fo_m) = \frac{Z_p(0)}{K_m + 1} - 2Bi_m \cdot Z_p(0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n \cdot \cos(\mu_n \bar{x})}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_n)} \cdot \exp(-\mu_n^2 Fo_m) + 2Po_m^* \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_n \bar{x}) \cdot [(\mu_n^2 - Bi_m \cdot K_m) \cdot \sin \mu_n - \mu_n \cdot Bi_m \cdot (\cos \mu_n - 1)]}{\mu_n^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_n)} \cdot \exp(-\mu_n^2 Fo_m). \quad (13)$$

$$Z_{жс}(Fo_m) = Z_{жс}(0) + 2Bi_m \cdot K_m \cdot Z_p(0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_n}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_n)} \cdot [\exp(-\mu_n^2 Fo_m) - 1] - 2Po_m^* \cdot K_m \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_n \cdot [(\mu_n^2 - Bi_m \cdot K_m) \cdot \sin \mu_n - \mu_n \cdot Bi_m \cdot (\cos \mu_n - 1)]}{\mu_n^3 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_n)} \cdot [\exp(-\mu_n^2 Fo_m) - 1]. \quad (14)$$

Кривые рис. 2 отражают кинетику изменения содержания компонента в объеме жидкой фазы в зависимости от массообменного критерия Фурье. Кривая 1 рис. 2 иллюстрирует кинетику безразмерных концентраций переносимого компонента в отсутствие источника, т.е. построена по 1 и 2 слагаемым выражения (14). Кривая 2 этого же рисунка показывает влияние внутреннего источника массы на кинетику процесса, т.е. построена по 3 слагаемому выражения (14), а кривая 3 – это общий результат расчета по выражению (14).

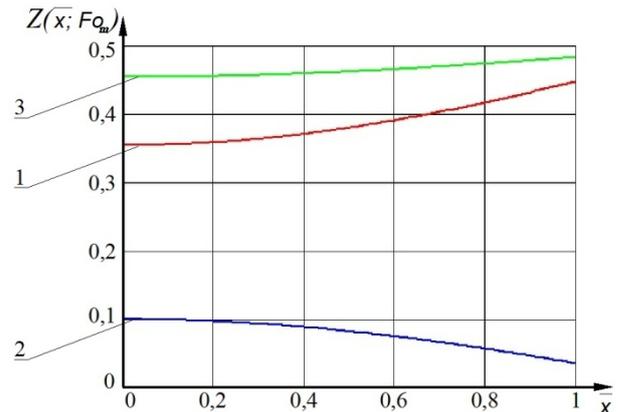


Рис. 1. Профиль безразмерных концентраций гидроксида кальция по толщине стенки резервуара при  $Bi_m=1$ ,  $K_m=1$ ,  $Po_m=1$ ,  $Fo_m=1$ ,  $Z_p(0)=1$ . 1- при отсутствии источника; 2 - влияние источника на распределение массы; 3 - результирующий профиль концентраций

Fig. 1. The profile of dimensionless concentrations of calcium hydroxide on thickness of vessel wall at  $Bi_m=1$ ,  $K_m=1$ ,  $Po_m=1$ ,  $Fo_m=1$ ,  $Z_p(0)=1$ . 1 – no source; 2 – source action on mass distribution; 3 – resulting profile of concentrations

Однако, разработка математических моделей невозможна без четкого представления о механизме процессов, экспериментальных данных, характеризующих влияние различных факторов на кинетику и динамику процессов и проверки достоверности методологии прогноза в натуральных условиях.

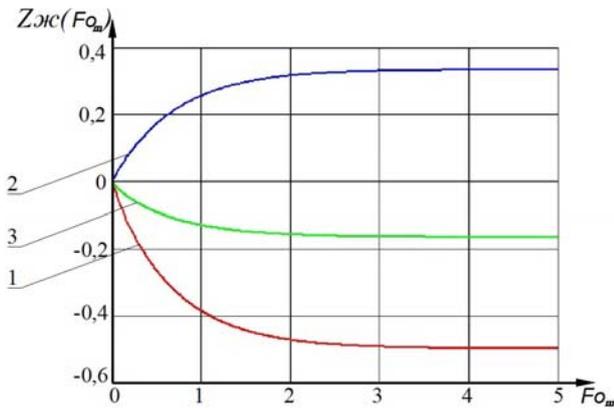


Рис. 2. Профиль безразмерных концентраций гидроксида кальция в жидкой фазе при  $Bi_m=1$ ,  $K_m=1$ ,  $Po_m=1$ ,  $Z_p(0)=1$ :

1- при отсутствии источника; 2- влияние источника на распределение массы; 3- результирующий профиль концентраций  
 Fig. 2. The profile of dimensionless concentrations of calcium hydroxide in a liquid phase at  $Bi_m=1$ ,  $K_m=1$ ,  $Po_m=1$ ,  $Z_p(0)=1$ : 1- no source; 2- source action on mass distribution; 3 – resulting profile of concentrations

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение процесса массопереноса в процессах жидкостной коррозии цементных бетонов, проводилось на образцах размером 3х3х3 см, которые состоят из плотно подогнанных друг к другу пластин размером 1х3х3 см. Боковые грани пластин, а также торцевая грань нижней пластины, покрываются слоем битумно-полимерной мастики холодного отверждения. Изготовленные образцы в возрасте не менее 28 суток погружаются в жидкую среду объемом 1000 см<sup>3</sup>, откуда с периодичностью 14 суток отбираются пробы для титрования, объемом 100 см<sup>3</sup> [5].

Изучение состава образцов цементного камня после воздействия реакционной среды проводится методами дифференциально-термического анализа, инфракрасной Фурье-спектроскопии, комплексонометрии. По результатам проведения эксперимента мы получаем усредненные значения концентраций гидроксида кальция в каждой пластине в разные моменты времени. Однако, знание только усредненных значений не всегда достаточно для проверки адекватности разработанной математической модели, и для определения наиболее важных характеристик процесса массопереноса, таких как коэффициенты массопроводности и массоотдачи, мощность внутреннего источника массы.

В данной ситуации очень важно иметь хотя бы приближенный профиль концентраций переносимого компонента по толщине образца. Для построения такого профиля необходимо принять функцию распределения концентраций, которая удовлетворяла бы имеющимся экспериментальным данным.

В данном случае, одним из вариантов решения будет принятие распределения концентраций переносимого компонента по координате в параболическом виде.

Запишем следующую зависимость концентрации  $C(x, \tau_i)$  от координаты:

$$C(x, \tau_i) = a_{\tau_i} x^2 + b_{\tau_i} x + c_{\tau_i} \quad (15)$$

Значение коэффициентов найдем из зависимости концентрации  $C(x, \tau_i)$  от координаты, то есть по выражению (14), зная в момент времени  $\tau_i$  значения концентраций переносимого компонента в точках  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ , как усредненные значения концентраций гидроксида кальция в каждой пластине. Математически это выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} C(x_1, \tau_i) = a_{\tau_i} x_1^2 + b_{\tau_i} x_1 + c_{\tau_i} \\ C(x_2, \tau_i) = a_{\tau_i} x_2^2 + b_{\tau_i} x_2 + c_{\tau_i} \\ C(x_3, \tau_i) = a_{\tau_i} x_3^2 + b_{\tau_i} x_3 + c_{\tau_i} \end{cases} \quad (16)$$

В ходе ряда несложных математических преобразований получены следующие значения для определения коэффициентов функции параболы:

$$a_{\tau_i} = \frac{C(x_1, \tau_i) \cdot (x_3 - x_2) + C(x_2, \tau_i) \cdot (x_1 - x_3) + C(x_3, \tau_i) \cdot (x_2 - x_1)}{(x_3 - x_2)(x_1 - x_3)(x_1 - x_2)} \quad (17)$$

$$b_{\tau_i} = \frac{C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i) - a_{\tau_i} (x_1^2 - x_2^2)}{(x_1 - x_2)} \quad (18)$$

$$c_{\tau_i} = C(x_1, \tau_i) - a_{\tau_i} x_1^2 - b_{\tau_i} x_1 \quad (19)$$

Рассчитанные по формулам (17)-(19) значения коэффициентов уравнения параболы, позволяют использовать уравнение (15) для построения профиля концентраций переносимого компонента по толщине образца, полностью удовлетворяющего экспериментальным данным. Построенный по уравнению (15) профиль концентраций, всегда можно сопоставить с теоретическим, являющимся результатом решения математической модели, для подтверждения ее адекватности.

По полученным экспериментальным данным возможно определение таких основных характеристик массопереноса, как коэффициент массопереноса и мощность внутреннего источника массы, опираясь на основное уравнение массопроводности:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ k(x, \tau) \cdot \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right] + \frac{q_v(x, \tau)}{\rho_{бем}} \quad (20)$$

Учитывая, что слагаемое в левой части уравнения массопроводности представляет собой производную первого порядка концентрации переносимого компонента по времени, заменяем:

$$\frac{\partial C(x_j, \tau_i)}{\partial \tau} = \frac{C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1})}{\Delta \tau} \quad (21)$$

Для замены первого слагаемого правой части исходного уравнения, приближенно принимая в момент времени  $\tau_i$  распределение концентрации по координате в виде параболы, воспользуемся уравнением (15), и найдем производную второго порядка от функции:

$$\frac{\partial C(x_j, \tau_i)}{\partial x} = 2a_{\tau_i} x_j + b_{\tau_i}, \quad \frac{\partial^2 C(x_j, \tau_i)}{\partial x^2} = 2a_{\tau_i} \quad (22)$$

Перепишем уравнение (20) с учетом выражений (21) и (22) для моментов времени  $\tau_i$  и  $\tau_{i+1}$ :

$$\frac{C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1})}{\Delta\tau} = 2k(x_j, \tau_{i,i+1}) \cdot a_{\tau_i} + \frac{q_v(x_j, \tau_{i,i+1})}{\rho_{бет}} \quad (23)$$

$$\frac{C(x_j, \tau_{i+1}) - C(x_j, \tau_i)}{\Delta\tau} = 2k(x_j, \tau_{i,i+1}) \cdot a_{\tau_{i+1}} + \frac{q_v(x_j, \tau_{i,i+1})}{\rho_{бет}} \quad (24)$$

где:  $k(x_j, \tau_{i,i+1})$ ,  $q_v(x_j, \tau_{i,i+1})$  – коэффициент массопереноса,  $\text{м}^2/\text{с}$  и мощность внутреннего источника массы,  $\text{кг CaO}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$  соответственно, в промежуток времени от  $\tau_i$  до  $\tau_{i+1}$ .

Решив систему уравнений (23), (24) относительно  $k(x_j, \tau_{i,i+1})$  и  $q_v(x_j, \tau_{i,i+1})$  получаем следующие выражения:

$$k(x_j, \tau_{i,i+1}) = \frac{2C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1}) - C(x_j, \tau_{i+1})}{2\Delta\tau(a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}})} \quad (25)$$

$$q_v(x_j, \tau_{i,i+1}) = \rho_{бет} \times \frac{a_{\tau_i} [C(x_j, \tau_{i+1}) - C(x_j, \tau_i)] + a_{\tau_{i+1}} [C(x_j, \tau_{i-1}) - C(x_j, \tau_i)]}{\Delta\tau(a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}})} \quad (26)$$

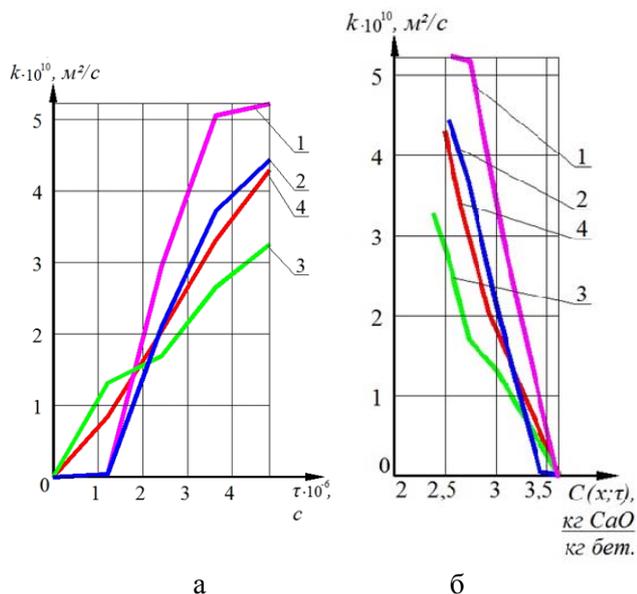


Рис. 3. График изменения коэффициента массопроводности,  $k$  от а - времени,  $\tau$ ; б - концентрации гидроксида кальция,  $C$ : 1- в пластине №1; 2- в пластине №2; 3- в пластине №3; 4- по среднему значению концентрации

Fig. 3. Mass conductivity coefficient change as a function of а - time,  $\tau$ ; б - calcium hydroxide concentration,  $C$ : 1 - for plate N 1; 2 - for plate N 2; 3 - for plate N 3; 4 - on average value of concentration

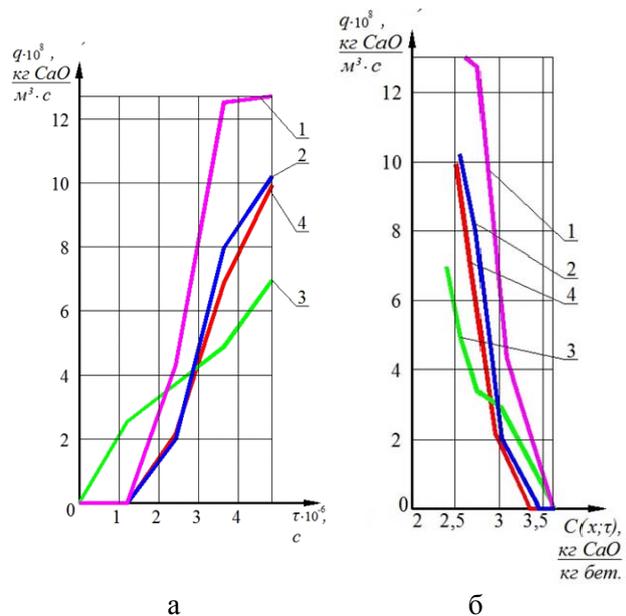


Рис. 4. График изменения мощности источника массы,  $q_v$ , от а - времени,  $\tau$ ; б - концентрации гидроксида кальция,  $C$ : 1- в пластине №1; 2- в пластине №2; 3- в пластине №3; 4- по среднему значению концентрации

Fig. 4. Power of mass source,  $q_v$ , as a function of а - time,  $\tau$ ; б - calcium hydroxide concentration,  $C$ : 1 - for plate N 1; 2 - for plate N 2; 3 - for plate N 3; 4 - on average value of concentration

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Некоторые результаты расчетов по формулам (25) и (26) представлены на рис. 3, 4, анализ графиков которого, показывает увеличение значений коэффициента массопереноса,  $k$ , и мощности объемного источника массы,  $q_v$ , что полностью согласуется с физическими представлениями о процессах, протекающих при коррозионном массопереносе.

## ВЫВОДЫ

Внедрение данной методики в процессе проектирования строительных конструкций позволит экономически обоснованно назначать средства защиты от коррозии и устанавливать оптимальные сроки их применения, рационально, с требуемой периодичностью проводить ремонтно-восстановительные работы, и в конечном итоге определять время разрушения конструкции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Москвин В.М.** Коррозия бетона. М.: Госстройиздат. 1952. 344 с.; **Moskvin V.M.** Concrete corrosion. M.: Gosstroyizdat. 1952. 344 p. (in Russian).
2. **Мчедлов-Петросян О.П.** Химия неорганических строительных материалов. М.: Стройиздат. 1988. 303 с.; **Mchedlov-Petrosyan O.P.** Chemistry of inorganic constructional materials. M.: Stroyizdat. 1988. 303 p. (in Russian).
3. **Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С.** // Строительные материалы. 2008. № 7. С. 35 – 39; **Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Kas'yanenko N.S.** // Stroitel'nye materialy. 2008. N 7. P. 35 – 39 (in Russian).

4. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С., Красильников И.В. // Вестн. гражданск. инженеров. 2013. №2 (37). С. 65-70;  
Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Kas'yanenko N.S., Krasil'nikov I.V. // Vestnik grazhdanskikh inzhenerov. 2013. N 2 (37). P. 65-70 (in Russian).
5. Федосова Н.Л., Румянцева В.Е., Смельцов В.Л., Хрунов В.А. Костерин А.Я. // Приволжск. науч. журнал. 2010. № 1. С. 39-45;  
Fedosova N.L., Rumyantseva V.E., Smel'tsov V.L., Khrunov V.A. Kosterin A.Ya. // Privolzhskiy nauchnyiy zhurnal. 2010. N 1. P. 39-45 (in Russian).

Кафедра химии, экологии и микробиологии

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

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ

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

*Исследованы процессы электроосаждения сплавов цинк-никель из сульфатных, хлоридных, оксалатных, пирофосфатных и щелочных электролитов. Показана возможность получения доброкачественных электролитических покрытий в интервале плотностей тока от 0.5 до 5 А/дм<sup>2</sup>.*

**Ключевые слова:** гальванические покрытия, электролитические сплавы, никель, цинк

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические цинковые покрытия. При этом введение в антикоррозионные покрытия металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия против коррозии, поскольку соответствующие бинарные сплавы характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, чем указанные индивидуальные металлы [1]. В частности, повышение коррозионной стойкости цинкового покрытия с сохранением его электроотрицательности по отношению к защищаемому металлу может быть достигнуто путем легирования цинка никелем, образующим с цинком интерметаллическое соединение. При этом цинк-никелевые покрытия остаются светлыми более продолжительное время, чем цинковые покрытия: по-видимому, никель придает покрытию некоторую пассивность, так как пассивирование цинк-никелевых покрытий не приводит к существенному повышению коррозионной стойкости [2]. В то же время, несмотря на постоянно совершенствующиеся технологии нанесения указанных покрытий, эта проблема остается одной из наиболее сложных и трудоемких в гальванотехнике.

В настоящей работе приведены результаты исследования процессов электролитического оса-

ждения сплавов цинк-никель из сульфатных, хлоридных, оксалатных, пирофосфатных и щелочных электролитов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы электролитов готовили из реактивов марки "ч." и "ч.д.а." на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Электроосаждение проводили в ячейке из органического стекла объемом 120 мл. В качестве катодов использовали образцы из стали 08 кп. Подготовка образцов включала обезжиривание в растворе, содержащем 20 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 20 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 3 г/л синтанол ДС-10, при температуре 60-65 °С (15 мин) и травление в 10% растворе HCl с промежуточными промывками. Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом соответственно согласно ГОСТ 9.301-86 и ГОСТ 9.302-88. Состав покрытия определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии [3]. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1, в качестве датчика потенциала использовали программатор ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом

## Перспективные электролиты для получения сплавов Zn-Ni

Table. Promising electrolytes of obtaining Zn-Ni alloys

Электролит:	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Компонент	Концентрация, г/л					
Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	20	—	—	—	—	—
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	—	—	5	10	15-55	10
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	—	50	—	—	—	—
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	—	—	5	100-120	—	—
ZnCl <sub>2</sub>	40	60	—	—	—	—
ZnO	—	—	—	—	8-20	14
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	—	20	—	—	—	—
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	—	—	50	20	—	—
N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	60
CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O	20	—	—	15-25	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	10-20	—	—
NaCl	—	—	—	10-30	—	—
NH <sub>4</sub> Cl	—	—	—	—	90-180	—
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	140-280	—
NaOH	—	—	—	—	—	120
температура, °C	18-25	18-25	20	20	20	18-25
Характеристики электролитических сплавов и электролитов						
Плотность тока	Содержание никеля, %					
1 А/дм <sup>2</sup>	15	9	8	19	15	15
3 А/дм <sup>2</sup>	14	10	12	18	32	36
5 А/дм <sup>2</sup>	18	25	20	18	36	44
Выход по току, %						
1 А/дм <sup>2</sup>	98	97	52	98	95	63
Микротвердость, ГПа						
1 А/дм <sup>2</sup>	4.1	3.9	5.9	6.3	5.0	4.3
Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч						
1 А/дм <sup>2</sup>	0.48	0.89	0.89	2.04	0.41	0.71

режиме. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, вспомогательным – платиновый. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно водородного электрода. Выход по току рассчитывали по методике [4]. Микротвердость покрытий определялась на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76. Определение величин тока коррозии пары покрытие – железо (сталь 08КП) было выполнено при 25 °С в 10% растворе хлорида натрия. Потенциалы стали и защитных покрытий измеряли в стеклянном Н-образном сосуде относительно хлоридсеребряного электрода. Для изменения сопротивления цепи использовали магазин сопротивления Р-33. Цинк-никелевое покрытие снимали в HNO<sub>3</sub> (1:1). Для коррозионных испытаний был выбран 10 % NaCl, для создания более агрессивной среды при ускоренных коррозионных испытаниях. Отрицательный показатель коррозии рассчитывали в соответствии с рекомендациями [5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты выполненных исследований показывают, что при соблюдении условий, отвечающих стабильности электролитов, из электролитов № 1-5 (таблица) возможно получение доброкачественных осадков сплавов цинк-никель в интервале плотностей тока от 0.5 до 5.0 А/дм<sup>2</sup>. Для практического использования можно рекомендовать ряд электролитов, состав которых представлен в таблице. Покрытия, осаждаемые из указанных электролитов, получают равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Отсутствуют какие-либо признаки питтинга. В то же время, при осаждении покрытия из пирофосфатного электролита №5 при плотностях тока выше 3 А/дм<sup>2</sup> происходило пассивирование анодов, и для получения доброкачественного покрытия требовалось перемешивание раствора. В то же время при электроосаждении сплавов из электролитов № 1-4 и № 6 пассивирование анодов не наблюдалось во всем исследуемом диапазоне плотностей тока. Электроосаждение протекает с большой катодной поляризацией (рис. 1), способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий цинк-никелевых сплавов. Для сульфатного (№ 1) и оксалатных электролитов (№ 3,4) характерен более пологий ход поляризационных кривых по сравнению с хлоридным (№ 2), пирофосфатным (№ 5) и щелочным (№ 6). Увеличение катодной поляризуемости в рабочем интервале плотностей тока обеспечивает повышение равномерности толщины покрытия на различных участках катода.

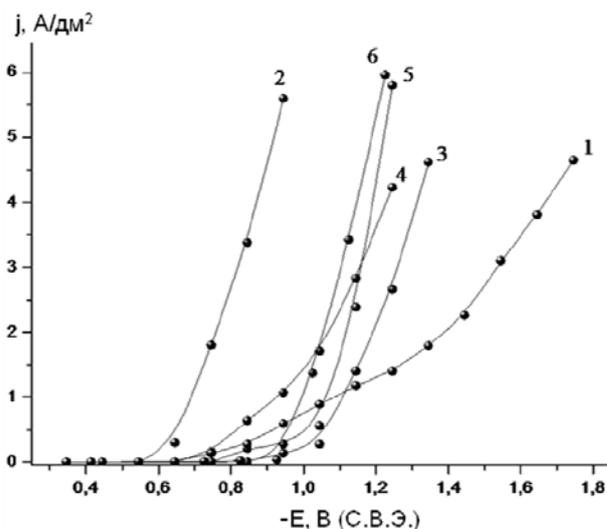


Рис. 1. Поляризационные кривые при электроосаждении сплавов Zn-Ni из электролитов №1-6

Fig. 1. Cathodic polarization curves at electroplating Zn-Ni alloys from electrolytes N 1-6

Определение химического состава покрытия и выхода по току металла позволило оценить вклад каждого процесса в суммарную поляризационную кривую. В качестве примера на рис. 2 приведены кривые выделения цинка, никеля, водорода из оксалатного электролита №1. Указанный ход кривых показывает, что скорости процессов соосаждения никеля и выделения водорода во всем интервале электродных потенциалов практически соизмеримы и значительно уступают скорости осаждения цинка, доминирующей при указанных концентрационных условиях.

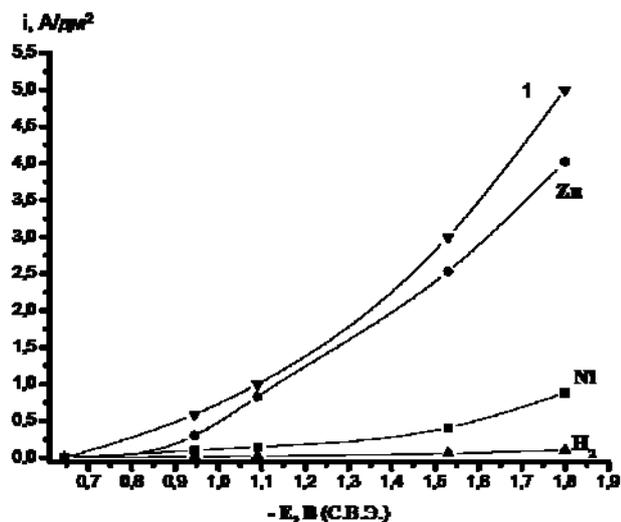


Рис. 2. Катодная поляризационная кривая осаждения сплава Zn-Ni и парциальные кривые выделения цинка, никеля, водорода из электролита №1; 1 – суммарная поляризационная кривая выделения цинк-никелевого сплава

Fig. 2. Cathodic polarization curve of electrodeposition of Zn-Ni alloy and partial curves of electrodeposition of zinc, nickel, hydrogen from electrolyte N 1 (1 - polarization curve of electrodeposition of Zn-Ni alloy)

С целью сопоставления коррозионной стойкости полученных цинк-никелевых покрытий в соответствии с рекомендациями [6] были определены величины плотности тока коррозии цинк-никелевых покрытий, полученных из электролитов № 1-5, и цинкового покрытия, полученного из электролита, содержащего 12 г/л ZnO, 165 г/л NaOH и 3-4 мл/л блескообразующей добавки

Экомет Ц-1 марки «А» [7]. Отрицательные показатели изменения массы для покрытий Zn-Ni из электролитов № 1-5 указаны в таблице, а соответствующая величина для цинкового покрытия, полученного из указанного выше цинкатного электролита, равна 7.9 г/(м<sup>2</sup>·ч). Коррозионная стойкость цинк-никелевых покрытий существенно превышает коррозионную стойкость цинкового нелегированного покрытия.

Работа выполнена в рамках НИИ ТiК ИГХТУ в соответствии с госзаданием Минобрнауки России.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Окулов В.В.** Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус. 2008. 252 с.;  
**Okulov V.V.** Zinc plating. Technics and technology. M.: Globus. 2008. 252 p. (in Russian).
2. **Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.** Никелирование. М.: РХТУ. 2014. 192 с.;  
**Mamaev V.I., Kudryavtzev V.N.** Nickel plating. M.: RKHTU. 2014. 192 p. (in Russian).
3. **Ермаченко Л.А.** Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. М: Химия. 1997. 207 с.;  
**Ermachenko L.A.** Atom absorption analysis in sanitary-and-hygienic researches. M: Khimiya. 1997. 207 p. (in Russian).
4. **Бахчисарайцыян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К.** Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия. 1990. 304 с.;  
**Bakhchisaraiytsyan N.G., Borisoglebskiy Yu.V., Burkat G.K.** Practical works on applied electrochemistry. L: Khimiya. 1990. 304 p. (in Russian).
5. **Томашов Н.Д., Жук Н.П., Титов В.А., Веденева М.А.** Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М.: Metallurgiya, 1961. 239 с.;  
**Tomashov N.D., Zhuk N.P., Titov V.A., Vedeneva M.A.** Labs on corrosion and metal protection. M.: Metallurgiya. 1961. 239 p. (in Russian).
6. **Жук Н.П.** Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Metallurgiya. 1976. 472 с.;  
**Zhuk N.P.** Theory of corrosion and protection of metals. M.: Metallurgiya. 1976. 472 p. (in Russian).
7. **Догадкина Е.В., Румянцева К.Е., Шеханов Р.Ф., Семенов А.О.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 93;  
**Dogadkina E.V., Rumyantseva K.E., Shekhanov R.F., Semenov A.O.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 93 (in Russian).

В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, В.С. Коновалова

**ВЛИЯНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ ФОСФАТИРОВАНИЯ И ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА ДЕСТРУКЦИЮ АРМАТУРЫ И БЕТОНОВ**(Ивановский государственный политехнический университет)  
e-mail: varrym@gmail.com, ki-rum@mail.ru, kotprotiv@yandex.ru)*Рассмотрено ингибирующее влияние нитратов и нитритов металлов на коррозию железобетонных конструкций, рассчитаны показатели коррозии и на их основании сделан вывод об оптимальном количестве ингибиторов в растворах фосфатирования и бетоне.***Ключевые слова:** коррозия, фосфатирование, бетон, арматура, ингибиторы, железобетон

Согласно стандарту ISO 8044-1986 ингибиторами коррозии (ИК) называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения любого коррозионного реагента. Ингибиторами коррозии могут быть и композиции химических соединений. Содержание ингибиторов в коррозионной среде должно быть небольшим [1].

Объектами исследования явились арматурная сталь Ст3, а также образцы бетона. О коррозионном состоянии сплава можно судить по характеру анодных поляризационных кривых [2,3]. Поэтому изучение влияния различных добавок в коррозионную среду на устойчивость стали является актуальным. С помощью метода поляризационных измерений получены анодные поляризационные кривые в 10% растворе NaCl без добавок и с добавками нитратов и нитритов калия и натрия, нитратов магния, цинка и кальция. Выбор этих соединений в качестве добавок обусловлен тем, что традиционно с целью сокращения режима тепловлажностной обработки, в бетонную смесь вводят в качестве ускорителей твердения нитраты натрия и кальция, а нитраты магния, калия и цинка используют как ингибиторы коррозии бетона и стальной арматуры [4]. Нитриты щелочных металлов добавляют в растворы холодного фосфатирования для ускорения формирования защитной фосфатной пленки.

Анализ полученных поляризационных кривых, пример которых приведен на рисунке, показал, что в целом введение нитратов калия и цинка, а также нитрита натрия в малых концентрациях тормозит процесс коррозии арматуры; при больших концентрациях эти соединения являются активаторами, т.к. наблюдается его ускорение.

Исходя из полученных графических зависимостей, для наибольшего достигнутого тока рассчитан отрицательный показатель изменения массы  $K_m^-$ , (табл. 1) [5]:

$$K_m^- = \frac{IA}{26,8Sz}, \quad (1)$$

где  $I$  – коррозионный ток, А;  $A$  – атомная масса металла, г;  $z$  – валентность иона металла, переходящего в раствор;  $S$  – поверхность анода, м<sup>2</sup>.

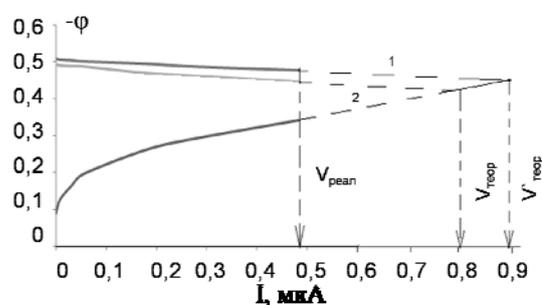


Рис. Поляризационные кривые для образцов Ст3 в 10% растворе NaCl с добавками NaNO<sub>2</sub>

Fig. Polarization curves for steel samples in 10% NaCl solution with the addition of NaNO<sub>2</sub>

Таблица 1

**Значения отрицательного показателя изменения массы образцов из стали марки Ст3 в растворах 10% NaCl с добавками**

**Table 1. Values of the negative indicator of mass change of steel samples in solutions of 10% NaCl with additives**

Добавка 0,5%	Показатель изменения массы $K_m^-$ , г/м <sup>2</sup> ч	Добавка 1%	Показатель изменения массы $K_m^-$ , г/м <sup>2</sup> ч	Добавка 1,5%	Показатель изменения массы $K_m^-$ , г/м <sup>2</sup> ч
-	7,96	-	7,96	-	7,96
KNO <sub>3</sub>	0,71	KNO <sub>3</sub>	0,777	KNO <sub>3</sub>	0,649
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,999	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,092	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,004
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,048	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,062	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,178
NaNO <sub>3</sub>	1,055	NaNO <sub>3</sub>	1,388	NaNO <sub>3</sub>	0,982
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,899	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,284	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,004
NaNO <sub>2</sub>	0,652	NaNO <sub>2</sub>	0,674	NaNO <sub>2</sub>	0,701
KNO <sub>2</sub>	0,956	KNO <sub>2</sub>	1,001	KNO <sub>2</sub>	1,043

Анализ результатов показал, что наилучшими ингибиторами коррозии арматуры из стали

марки Ст3 являются добавки 0,5%, 1% и 1,5% KNO<sub>3</sub>. В этих растворах уменьшение массы образцов происходило наиболее медленно.

Методом коррозионных измерений [6] получены экспериментальные данные для стали марки Ст3 в растворе NaCl с добавками нитритов калия и натрия, нитратов калия, магния, кальция натрия и цинка. С использованием графического метода для наибольшего значения достигнутого тока рассчитаны показатели коррозии: степень анодного контроля C<sub>а</sub>, %; степень катодного контроля C<sub>к</sub>, %; степень омического контроля C<sub>ом</sub>, %; показатель изменения массы K<sub>м</sub>, г/м<sup>2</sup>ч; глубинный показатель коррозии K<sub>г</sub>, мм/год (табл. 2-4).

$$C_a = \frac{\Delta\varphi_a}{\varphi_{pa} - \varphi_{pk}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$C_k = \frac{\Delta\varphi_k}{\varphi_{pa} - \varphi_{pk}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

$$C_{om} = \frac{\Delta\varphi_{om}}{\varphi_{pa} - \varphi_{pk}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

$$K_h = K_m \frac{8,76}{\rho_{me}}, \quad (5)$$

где: C<sub>а</sub> – степень анодного контроля, %; C<sub>к</sub> – степень катодного контроля, %; K<sub>г</sub> – глубинный показатель коррозии, мм/год; ρ<sub>ме</sub> – плотность металла, г/см<sup>3</sup>.

Таблица 2

Показатели коррозии Ст 3 в растворах 10% NaCl с 0,5% добавками

Table 2. Indicators of corrosion of St 3 steel samples in 10% NaCl solutions with 0.5% additives

Добавка 0,5%	Степень анодного контроля C <sub>а</sub> , %	Степень катодного контроля C <sub>к</sub> , %	Степень омического контроля C <sub>ом</sub> , %	Показатель изменения массы K <sub>м</sub> , г/м <sup>2</sup> ч	Глубинный показатель коррозии 10 <sup>3</sup> K <sub>г</sub> , мм/Г
-	9	73	18	2,55	6,82
KNO <sub>3</sub>	18	59	23	1,02	1,15
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15	59	26	1,26	1,41
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	14	57	29	1,32	1,48
NaNO <sub>3</sub>	20	42	38	1,563	1,75
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13	64	23	1,63	1,83
NaNO <sub>2</sub>	19	60	21	0,785	0,86
KNO <sub>2</sub>	15	56	29	1,22	1,4

Судя по рассчитанным показателям коррозии, наилучшими ингибирующими свойствами обладают добавки нитрата и нитрита натрия, нитратов калия и магния (при высокой степени анодного контроля низкие показатели изменения массы и глубинные показатели коррозии). Наиболее оптимальна концентрация добавок 0,5 %, увели-

чение содержания ингибиторов до концентрации выше 1,5 % оказалось нецелесообразным, поскольку возрастание степени анодного контроля для них не сопровождается увеличением показателей изменения массы и глубинных показателей коррозии.

Таблица 3

Показатели коррозии Ст3 в растворах NaCl 10% с 1% добавками

Table 3. Indicators of corrosion of St 3 steel samples in 10% NaCl solutions with 1% additives

Добавка 1%	Степень анодного контроля C <sub>а</sub> , %	Степень катодного контроля C <sub>к</sub> , %	Степень омического контроля C <sub>ом</sub> , %	Показатель изменения массы K <sub>м</sub> , г/м <sup>2</sup> ч	Глубинный показатель коррозии 10 <sup>3</sup> K <sub>г</sub> , мм/Г
-	9	73	18	2,55	6,82
KNO <sub>3</sub>	11	64	25	1,904	2,25
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	61	29	2,44	2,89
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8	54	38	5,57	6,59
NaNO <sub>3</sub>	16	59	25	1,99	2,35
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8	68	24	0,929	1,099
NaNO <sub>2</sub>	13	65	22	0,947	1,002
KNO <sub>2</sub>	10	60	30	1,43	1,99

Таблица 4

Показатели коррозии Ст 3 в растворах NaCl 10% с 1,5% добавками

Table 4. Indicators of corrosion of St 3 steel samples in 10% NaCl solutions with 1.5% additives

Добавка 1,5%	Степень анодного контроля C <sub>а</sub> , %	Степень катодного контроля C <sub>к</sub> , %	Степень омического контроля C <sub>ом</sub> , %	Показатель изменения массы K <sub>м</sub> , г/м <sup>2</sup> ч	Глубинный показатель коррозии 10 <sup>3</sup> K <sub>г</sub> , мм/Г
-	9	73	18	2,55	6,82
KNO <sub>3</sub>	18	60	22	0,891	1,001
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	14	61	25	0,846	0,95
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13	59	28	1,271	1,43
NaNO <sub>3</sub>	20	42	38	1,563	1,75
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12	77	21	0,899	1,01
NaNO <sub>2</sub>	20	65	15	0,86	0,995
KNO <sub>2</sub>	17	60	23	1,067	1,186

## ВЫВОДЫ

В качестве наилучших ингибиторов коррозии определены добавки нитрата и нитрита натрия, нитратов калия и магния с концентрацией не выше 0,5%.

Для ускорителей процесса образования фосфатной пленки при холодном фосфатировании рекомендовано содержание нитрита натрия в растворе 2-4 г/л.

## ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 8044:1986. Коррозия металлов и сплавов. Термины и определения; ISO 8044:1986. Corrosion of metals and alloys. Terms and definitions (in Russian).
2. Эванс Я.Р. Коррозия и окисление металлов. Пер. с англ. М.: Машгиз. 1962. 855 с.;  
Evans Ya.R. The corrosion and oxidation of metals. M.: Mashgiz. 1962. 855 p. (in Russian).
3. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Румянцева К.Е., Хрунов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 96-100;  
Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Rumiantseva K.E., Khrunov V.A. // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 96-100 (in Russian).
4. Цителаури Г.И. Учеб. для вузов по спец. «Производство строительных изделий и конструкций». М.: Высш. Шк. 1986. 312 с.;  
Zitelauri G.I. Textbook. for universities on speciality "Production of building products and structures". M.: Vyssh. Shkola. 1986. 312 p. (in Russian).
5. Романов В.В. Методы исследования коррозии металлов. М.: Metallurgiya. 1965. 28 с.;  
Romanov V.V. Research methods of corrosion of metals. M.: Metallurgiya. 1965. 28 p. (in Russian).
6. Томашов Н.Д., Жук Н.П., Титов В.А., Веденева М.А. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М.: Metallurgiya. 1971. 140 с.;  
Tomashov N.D., Zhuk N.P., Titov V.A., Vedeneva M.A. Laboratory works on corrosion and protection of metals. M.: Metallurgiya. 1971. 140 p. (in Russian).

Кафедра химии, экологии и микробиологии

УДК 544.654.076.324.2:546.21

Д.А. Филимонов, Т.Ф. Юдина, И.В. Братков, М.И. Базанов, Т.В. Ершова

### МЕТОД ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: daf81@mail.ru

*Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе проведено исследование электрохимических и электрокаталитических свойств окисленного графита (ОГ). Представлены данные выбора условий исследований. Проведена оценка электрокаталитической активности ОГ в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе, определено эффективное число электронов для данного процесса.*

**Ключевые слова:** окисленный графит, циклическая вольтамперометрия, щелочная среда

Наиболее активными и стабильными являются катализаторы на основе благородных металлов, однако высокая стоимость и дефицитность металлов требуют либо снижения их количества при максимальной эффективности их использования, либо поиска альтернативной замены. Это возможно реализовать путем применения катализаторов на основе различных порошковых носителей с развитой поверхностью [1-2]. Одной из главных функций носителя является создание высокоразвитой поверхности с большим числом активных центров. Носитель должен быть относительно дешев, электропроводен и обладать достаточной химической и электрохимической стабильностью. Наконец, его пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства должны изменяться в широких пределах для обеспечения необходимых макрокинетических параметров.

Перечисленным выше требованиям удовлетворяют углеродные материалы.

Одним из таких материалов является окисленный графит (ОГ) – продукт гидролиза интеркалированного графита, служащий в качестве сырья для производства терморасширенного графита (ТРГ).

В работах [3-4] описана возможность получения (как правило, в лабораторных условиях) соединений внедрения с различными углеродными материалами, обладающими графитовой или близкой к ней структурой: природными и искусственными графитами, графитированными углеродными волокнами, пиролитическим графитом, шунгитом, антрацитом, углями и др.

Интеркалированный графит и соединения внедрения, полученные на основе других углеродных матриц, нашли множество применений [3-4], в

качестве электродного материала для литий-ионных перезаряжаемых батарей, синтетических проводников, катализаторов нефтехимических процессов, смазок, мембран, основы огнезащитных покрытий, сырья для производства фольги ТРГ и уплотнений из него и т.д.

В работе впервые приведены результаты исследования электрохимических свойств окисленного графита, полученные с использованием метода циклической вольтамперометрии в щелочной среде. Образцы ОГ получены на кафедре Технологии электрохимических производств ФГБОУ ВПО «ИГХТУ» по методикам подробно описанным в [5-6].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Работа выполнена на кафедре аналитической химии ФГОУ ВПО «ИГХТУ» с использованием методики аналогичной представленной в [7-9].

Циклические I-E кривые снимали на установке, представленной на рис. 1.

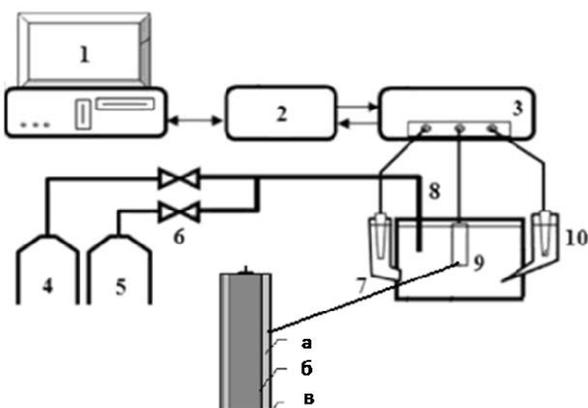


Рис. 1. Схема потенциодинамической установки: 1 – персональный компьютер, 2 – интерфейсный блок, 3 – потенциостат ПИ-50-1, 4 – баллон с инертным газом (Ar), 5 – баллон с кислородом, 6 – вентиль тонкой регулировки, 7 – поляризующий электрод, 8 – капилляр для ввода газа, 9 – рабочий электрод: а) изолирующий слой (фторопласт), б) углеграфитовый стержень, в) активная масса, 10 – электрод сравнения

Fig. 1. The scheme of potentiodynamic set-up. 1- computer, 2 – interface block, 3 – potentiostat ПИ-50-1, 4 – vessel with inert gas (Ar), 5 – vessek with oxygen, 6 – valve of microadjusting, 7 – polarizing electrode, 8 – capillary for gas introducing, 9 – working electrode: а) isolating layer (teflon), б) coal-graphite road, в) active mass, 10 – comparison electrode

Режимы поляризации рабочего электрода устанавливали с использованием потенциостата ПИ-50-1 (3) и персонального компьютера с интерфейсным блоком (1, 2). Регистрацию I-E кривых производили на персональном компьютере с предварительной обработкой сигнала на интерфейсном устройстве (2).

Измерения проводили в стеклянной трех-электродной электрохимической ячейке. В качестве поляризующего электрода использовали пла-

тиновый электрод (7), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (10). Рабочий электрод (9) состоял из углеграфитового стержня (б), боковая и верхняя часть которого изолирована фторопластом (а). На торцевую часть электрода наносили тонкий слой активной массы (в) – углеродный носитель (ОГ) и фторопласт (марки ФП-4Д). Содержание углеродного носителя в активной массе меняли от 10 до 100%. В дальнейшем для идентификации электродов используем соответственно обозначения ОГ-100, ОГ-75 и т.д.

После завершения эксперимента слой активной массы легко удалялся, и операция нанесения нового слоя могла повторяться многократно. Исследования проводили в 0,1 М водном растворе КОН квалификации "х.ч."

Кислород или аргон подавался в электролит из баллонов (4 и 5) через редуктор с вентилем тонкой регулировки (6) и стеклянный капилляр (8).

В тексте и на рисунке потенциалы приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Относительная погрешность в определении значений редокс-потенциалов не превышает 3%. Фиксация потенциалов максимумов для наблюдаемых процессов осуществлялась с точностью  $\pm 0,005$  В с использованием компьютера.

I,E-кривые были измерены в интервале потенциалов  $+0.5 \div -1.5$  В последовательно в атмосфере аргона (99.99%) и кислорода при различных скоростях изменения потенциала (V) (от 5 до 100 мВ/с).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены I,E-кривые, полученные в атмосфере аргона и дикислорода (предельное насыщение) для электродов ОГ-75.

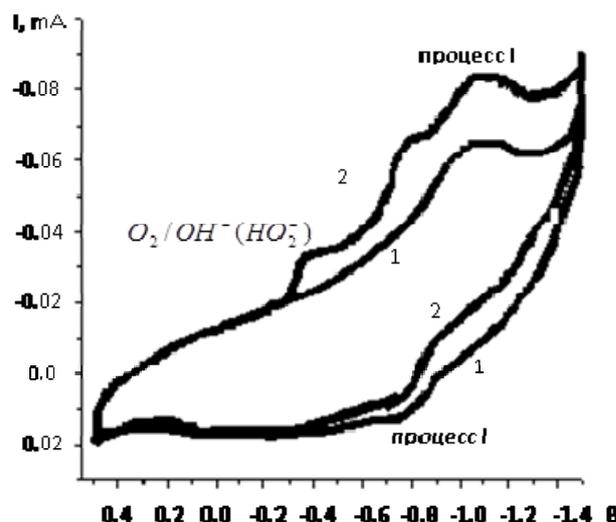


Рис.2. I,E-кривые для электродов с ОГ-75 в активной массе: 1 – в атмосфере аргона, 2 – дикислорода (предельное насыщение)  
Fig. 2. I-E curves for the electrode with ОГ-75 in an active mass: 1 – in argon, 2 – in molecular oxygen (saturation limit)

Характерной особенностью зависимостей тока от потенциала при введении кислорода в электролит является значительное увеличение тока в области потенциалов  $-0.2 \div -0.6$  В на катодной части кривой. Это обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода.

Вид кривой 2 (рис. 1), свидетельствует, что процесс электровосстановления диоксида кислорода протекает по последовательному механизму через образование пероксида водорода (на катодном ходе наблюдаются 2 волны – образование пероксида водорода и его дальнейшее электровосстановление (области потенциалов от  $-0.3$  до  $-0.6$  и от  $-0.7$  до  $-0.9$  В)).

Расчет эффективного числа электронов ( $n$ ) для процесса электровосстановления диоксида (табл.1), выполнено с использованием уравнения Рэндлса – Шевича [10-12]:

$$I_p = 272n^{3/2}SC_A D_A^{1/2}V^{1/2}$$

где  $I_p$  – максимальный ток (ток пика), (А);  $S$  – поверхность электрода, ( $см^2$ );  $C_A$  – концентрация вещества А, (моль/л);  $D_A$  – коэффициент диффузии, ( $см^2/с$ );  $V$  – скорость сканирования, (В/с). При выполнении исследований были взяты следующие величины [5-6]:  $S = 0.071$   $см^2$ ;  $C(O_2) = 1.34 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $D(O_2) = 2.601 \cdot 10^{-3}$   $см^2/с$ .

Так как получение окисленного графита (ОГ) предусматривает обработку природного графита в смеси концентрированной серной кислоты и дополнительных окислителей, то в ходе процесса на местах сорбции окислителя может происходить переокисление графитовой матрицы, что приводит к разрушению гексагональной структуры графенового слоя и образованию радикалов углерода. При последующем гидролизе заряженные атомы углерода взаимодействуют с водой с образованием кислородсодержащих поверхностных групп (карбоксильных, карбонильных, гидроксильных и эфирных и др.) (рис. 3). Данные группы играют важную роль в электрохимической активности ОГ.

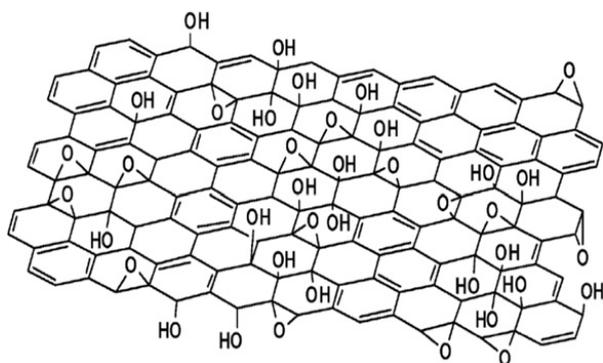


Рис. 3. Модель поверхностного слоя окисленного графита  
Fig. 3. The model of surface layer of oxidized graphite

При наличии ковалентных связей типа С–О будет происходить смещение электронной плотности от углеродного атома к кислороду, благодаря чему атом углерода будет заряжаться положительно. Такие атомы углерода могут становиться активными центрами электровосстановления молекулярного кислорода, способствуя протекания реакции перехода кислорода в перекисную форму, также возможно восстановление до СО и СО<sub>2</sub> [13].

Таким образом, катодный и анодный максимумы в области потенциалов  $-0.6 \div -1.5$  В связаны с электровосстановлением (электроокислением) кислородосодержащих поверхностных групп (процесс I, рис. 2, таблица).

Анализ данных (таблица) показывает, что наиболее эффективно использование в составе модельного гидрофобизированного электрода ОГ-75 (выход на постоянное значение величины потенциала полуволны процесса электровосстановления диоксида ( $E_{1/2}^{O_2}$ ) и значений эффективного числа электронов ( $n$ )).

Таблица

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений для электрода с различным количеством окисленного графита (ОГ)  
Table. Electrochemical parameters of redox transformations for electrode with different amount of oxidized graphite

Вещество	Процесс I			n	$E_{1/2}(O_2)$ , В
	$E_{кат}^I$ , В	$E_{ан}^I$ , В	$E_{red/ox}^I$ , В		
ОГ-100	-0.532	-1.090	-0.811	2.0	-0,300
ОГ-75	-0.566	-1.116	-0.841	2.0	-0,297
ОГ-50	-0.626	-1.124	-0.875	1.7	-0,314
ОГ-25	-0.654	-1.144	-0.899	1.5	-0,325
ОГ-10	-0.668	-1.160	-0.914	1.2	-0,401
УТЭ[7-9]	-	-	-	2.0	-0,320

Таким образом, проведено исследование электрохимических свойств окисленного графита в щелочной среде. Полученные результаты свидетельствуют о специфике электрохимического поведения ОГ в щелочном растворе, по сравнению с ранее изученными углеродными носителями – углеродом техническим элементарным (УТЭ) (ПМ-50 ГОСТ 7885-86 и ТУ-14-7-24-80) [7-9].

Работа выполнена в рамках НИИ ТИК ИГХТУ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Куренкова М. Ю. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2005. Спец. вып. С. 107–111;  
Kurenkova M.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Sev-Kavk. Reg. Tekhn. Nauki. 2005. Spets. Vypusk. P. 107-111 (in Russian).
2. Попова О. В., Попова С. С., Ольшанская Л. Н. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. Вып. 5. С. 751–756;

- Popova O.V., Popova S.S., Ol'shanskaya L.N.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 2008. V. 81. N 5. P. 751-756 (in Russian).
3. **Фялков А.С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс. 1997. 718 с.; **Fialkov A.S.** Carbon interlayer compounds and composites based on it. M.: Aspect Press. 1997. 718 p. (in Russian).
  4. **Дядин Ю.А.** // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 10. С. 43-49; **Dyadin Yu.A.** // Soros Educational Journal. 2000. V. 6. N 10. P. 43-49 (in Russian).
  5. **Юдина Т.Ф., Скурихин А.А., Ершова Т.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 81-83; **Yudina T.F., Skurikhin A.A., Ershova T.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 81-83 (in Russian).
  6. **Юдина Т.Ф.** // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 7. С. 103-107; **Yudina T.F.** // Elektrokimiya. 2001, V. 37. N 7. P. 103-107 (in Russian).
  7. **Филимонов Д.А., Турчанинова И.В., Базанов М.И., Ефимова С.В., Койфман О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 45-49; **Filimonov D.A., Turchaninova I.V., Bazanov M.I., Efimova S.V., Koifman O.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 45-49 (in Russian).
  8. **Филимонов Д.А., Самолетов О.В., Базанов М.И., Семеikin А.С., Петров А.В.** // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 2. С. 91-94; **Filimonov D.A., Samoletov O.V., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Petrov A.V.** // Elektrokhimicheskaya energetika. 2009. V. 9. N 2. P. 91-94 (in Russian).
  9. **Филимонов Д.А., Базанов М.И., Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Щенников Д.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 4. С. 45-49; **Filimonov D.A., Bazanov M.I., Yudina T.F., Ershova T.V., Shchennikov D.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 4. P. 45-49 (in Russian).
  10. **Тарасевич М.Р.** Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.; **Tarasevich M.R.** Electrochemistry of carbon materials. M.: Nauka. 1984. 253 p. (in Russian).
  11. **Майрановский В.Г.** Электрохимия порфиринов. Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука. 1987. С. 127-181; **Maiyanovskiy V.G.** Electrochemistry of porphyrins. Ed. Enikolopyan N.S. M.: Nauka. 1987. P. 127-181 (in Russian).
  12. **Галус З.** Теоретические основы электрохимического анализа. Под. ред. Каплана Б.Я. М.: «Мир». 1974. 552 с.; **Galus Z.** Theoretical fundamentals of electrochemical analysis. Ed. Kaplan B.Ya. M.: Mir. 1974. 552 p. (in Russian).
  13. **Бейлина Н.Ю., Братков И.В., Ершова Т.В., Маянов Е.П., Смирнов Н.Н., Юдина Т.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 11-13; **Beilyna N.Y., Bratkov I.V., Ershova T.V., Mayanov E.P., Smirnov N.N., Yudina T.F.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 5. P. 11-13 (in Russian).

Кафедра аналитической химии, кафедра электрохимической технологии

УДК 544.6.018

Е.Ю. Тюнина\*, М.Д. Чекунова\*\*

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ $\text{LiAsF}_6$ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ С РАЗЛИЧНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

(\*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,

\*\*Ивановский государственный политехнический университет)

e-mail: tey@isc-ras.ru, marchekunova@mail.ru

*Определена удельная электропроводность растворов  $\text{LiAsF}_6$  в N-метил-2-пирролидоне (МП) при температурах 253.15, 263.15, 273.15, 283.15, 293.15, 303.15, 313.15, 323.15 и 333.15 K, в области концентраций 0.1-1.1 моль/кг. Проведено сравнение значений энергии активации переноса заряда в исследуемой системе с аналогичными величинами ранее исследованных растворов  $\text{LiAsF}_6$  в пропиленкарбонате (ПК),  $\gamma$ -бутиролактоне ( $\gamma$ -БЛ), тетрагидрофуране (ТГФ), ацетате (МА). Показано, что механизм переноса заряда в системах  $\text{LiAsF}_6$  – высокополярные апротонные растворители (ПК,  $\gamma$ -БЛ, МП) осуществляется по ион-миграционному механизму, а высокая электропроводность растворов  $\text{LiAsF}_6$  в малополярных апротонных растворителях (ТГФ, МА) может быть обусловлена дополнительным вкладом от переноса заряда по ионотропному механизму.*

**Ключевые слова:** гексафторарсенат лития, N-метил-2-пирролидон, апротонные растворители, удельная электропроводность, энергия активации, ион-миграционный механизм, ионотропный механизм

### ВВЕДЕНИЕ

Создание новых электролитных систем для литиевых и литий-ионных аккумуляторов, способных обеспечить длительное и надежное

функционирование приборов и техники различного назначения, связано с исследованием и пониманием процессов, происходящих в электролитах [1,2]. Электропроводность электролитов – важная

эксплуатационная характеристика электрохимических приборов хранения энергии. Применяемые электролиты должны обладать высокой проводимостью по литию для минимизации омических потерь и поддержания необходимой скорости транспорта ионов лития между электродами. До сих пор актуальны исследования, направленные на разработку новых электролитов с рабочим напряжением свыше 3 В, в качестве которых наиболее эффективны растворы сложных ионофоров в неводных органических растворителях [3]. Ранее нами была исследована электропроводность растворов гексафторарсената лития ( $\text{LiAsF}_6$ ) в апротонных растворителях с различной диэлектрической проницаемостью: пропиленкарбонате (ПК) [4],  $\gamma$ -бутиролактоне ( $\gamma$ -БЛ) [5], тетрагидрофуране (ТГФ) [6], метилацетате (МА) [7] в области концентраций, реально применяемых в литиевых и литий-ионных источниках энергии. Данная работа посвящена исследованию процессов переноса заряда в растворах  $\text{LiAsF}_6$  в N-метил-2-пирролидоне (МП) в широкой области температур и концентраций, и является продолжением цикла исследований, связанных с выявлением влияния природы растворителя на транспортные свойства растворов электролитов.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали соль  $\text{LiAsF}_6$ , синтезированную по методике, описанной в [4,7]. Полученную соль перекристаллизовывали из ацетонитрила («х.ч.») и сушили в вакууме в два этапа: сначала при медленном (в течение 6-7 ч.) увеличении температуры от 303.15 до 363.15 К, а затем при 368.15 К в течение 24-26 ч. N-метил-2-пирролидон (МП) (>99,5 %) подвергался ректификации при пониженном давлении и хранился в осушенном боксе над активированными молекулярными ситами, с диаметром пор 0.3 нм [8]. Электропроводность исследуемых растворов электролита определяли по методике, изложенной в [9]. Относительная погрешность определения электропроводности ( $\chi$ ) составляла 0.1 %. Экспериментально определенные данные по электропроводности растворов  $\text{LiAsF}_6$  в N-метил-2-пирролидоне представлены в табл. 1. Приготовление растворов и проведение измерений выполняли без контакта с атмосферой. Растворы готовили весовым методом, используя весы «Sartorius-ME215S» (точность взвешивания  $1 \cdot 10^{-5}$  г) с учетом приведения веса к вакууму.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы концентрационной зависимости удельной электропроводности  $\chi=f(m)$  растворов  $\text{LiAsF}_6$  в N-метил-2-пирролидоне имеют традиционный вид с максимумом электропроводности, ко-

торый смещается в область больших концентраций при повышении температуры. С ростом концентрации электролита величина  $\chi$  вначале возрастает, что отвечает увеличению числа ионов в растворе, этому способствует высокое значение диэлектрической проницаемости растворителя ( $\epsilon_{\text{МП}} = 32,2$  [10]). Однако по мере увеличения содержания соли в растворе рост вязкости ( $\eta$ ) начинает превалировать над ростом удельной электропроводности ( $d\eta/dC \gg d\chi/dC$ ), что приводит к появлению максимума на изотерме [10]. На рис. 1 проведено сопоставление зависимостей удельной электропроводности от концентрации  $\chi=f(m)$  для растворов  $\text{LiAsF}_6$  в высокополярных (ПК,  $\gamma$ -БЛ, МП) и малополярных (ТГФ, МА) апротонных растворителях.

Таблица 1

Удельная электропроводность ( $\chi \cdot 10^3, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) растворов  $\text{LiAsF}_6$  в N-метил-2-пирролидоне  
Table 1. Specific electroconductivity ( $\chi \cdot 10^3, \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) of  $\text{LiAsF}_6$  solutions in N-methyl-2-pyrrolidone

T, K	m, моль/кг						
	0.1052	0.2183	0.2961	0.5332	0.611	0.9022	1.1577
253.15	0.913	1.515	1.834	2.231	2.221	1.848	1.506
263.15	1.200	2.031	2.485	3.097	3.132	2.778	2.367
273.15	1.534	2.618	3.215	4.167	4.284	3.956	3.474
283.15	1.888	3.248	4.007	5.278	5.447	5.356	4.786
293.15	2.258	3.940	4.883	6.575	6.862	6.875	6.340
303.15	2.642	4.637	5.778	7.891	8.265	8.539	8.053
313.15	3.049	5.388	6.717	9.294	9.776	10.39	10.05
323.15	3.457	6.141	7.665	10.73	11.33	12.33	11.87
333.15	3.881	6.925	8.679	12.25	12.96	14.34	13.98

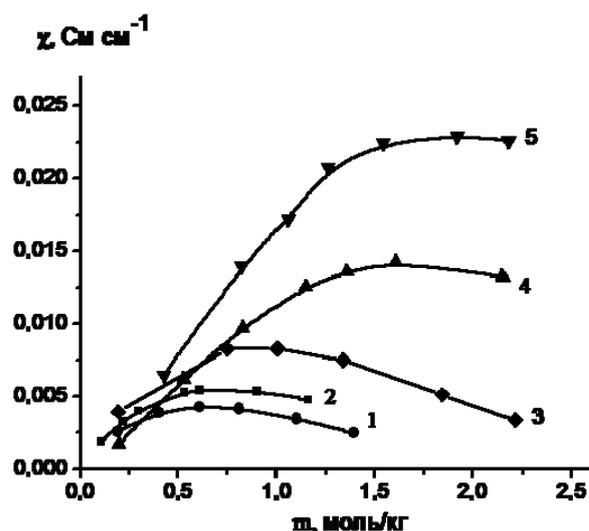


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельной электропроводности для систем: 1 -  $\text{LiAsF}_6$  – пропиленкарбонат; 2 -  $\text{LiAsF}_6$  – N-метил-2-пирролидон; 3 -  $\text{LiAsF}_6$  -  $\gamma$ -бутиролактон; 4 -  $\text{LiAsF}_6$  – тетрагидрофуран; 5 -  $\text{LiAsF}_6$ - метилацетат при  $T=283.15$  К

Fig. 1. The dependence of the specific conductivity of  $\text{LiAsF}_6$  on the concentration for systems: 1 -  $\text{LiAsF}_6$  – propylene carbonate; 2 -  $\text{LiAsF}_6$  – N-methyl-2-pyrrolidone; 3 -  $\text{LiAsF}_6$  -  $\gamma$ -butyrolactone; 4 -  $\text{LiAsF}_6$  – tetrahydrofuran; 5 -  $\text{LiAsF}_6$ - methyl acetate at  $T=283.15$  K

Для описания концентрационной зависимости удельной электропроводности в исследуемых растворах  $\text{LiAsF}_6$  в МП использовано эмпирическое уравнение Кастела-Амиса [11]:

$$\chi/\chi_{\max}=(m/m_{\max})^a \exp[b(m-m_{\max})^2-am_{\max}^{-1}(m-m_{\max})], \quad (1)$$

где  $a, b$  – константы,  $m_{\max}$  – концентрация раствора, соответствующая максимуму электропроводности ( $\chi_{\max}$ ). В табл. 2 представлены полученные коэффициенты уравнения (1), которые необходимы для определения оптимального состава электролитных растворов при различных температурах.

Таблица 2

**Коэффициенты уравнения Кастела-Амиса для удельной электропроводности системы  $\text{LiAsF}_6$  - N-метил-2-пирролидон**

**Table 2. Fitted parameters of Casteel-Amis equation for the conductivity of  $\text{LiAsF}_6$  - N-methyl-2-pyrrolidone system**

T, K	$10^3 \cdot \chi_{\max}$ , См·см <sup>-1</sup>	$m_{\max}$ , моль·кг <sup>-1</sup>	a	b	$10^3 \cdot \sigma$ ( $\chi$ ), См·см <sup>-1</sup>
253.15	2.210	0.563	1.011	-0.171	0.002
263.15	3.107	0.612	1.023	-0.072	0.002
273.15	4.258	0.670	0.990	-0.140	0.004
283.15	5.530	0.732	0.940	-0.171	0.003
293.15	7.021	0.777	0.964	-0.121	0.003
303.15	8.618	0.830	0.958	-0.099	0.002
313.15	10.427	0.896	0.953	-0.062	0.002
323.15	12.317	0.918	0.900	-0.178	0.001
333.15	14.336	0.956	0.897	-0.164	0.001

В соответствии с теорией переходного состояния [12], электропроводность исследуемых растворов при изменении температуры от 263.15 К до 333.15 К может быть успешно описана экспоненциальным уравнением (2):

$$\chi=A_{\chi} \exp (-E^{\ddagger} / R T), \quad (2)$$

где  $E^{\ddagger}$  – энергия активации процесса переноса заряда в электролитном растворе, R – газовая постоянная,  $A_{\chi}$  – предэкспоненциальный коэффициент. Зависимости  $\ln \chi=f(1/T)$  при разных концентрациях  $\text{LiAsF}_6$  в МП носят линейный характер ( $R_{\text{корр}}=0.997$ ), что позволило по углу наклона определить значения энергии активации процесса переноса заряда ( $E^{\ddagger}$ ) в исследуемых растворах. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости  $E^{\ddagger}=f(m)$  для растворов  $\text{LiAsF}_6$  в растворителях с различными значениями диэлектрической проницаемости (МА, ТГФ,  $\gamma$ -БЛ, ПК, МП). Анализ полученных результатов показал, что энергия активации процесса переноса заряда для растворов  $\text{LiAsF}_6$  в апротонных растворителях повышается в последовательности: ТГФ < МА <  $\gamma$ -БЛ < МП < ПК, при этом увеличение их удельной электропроводности наблюдается в ряду: ПК < МП <  $\gamma$ -БЛ < ТГФ < МА (рис. 1).

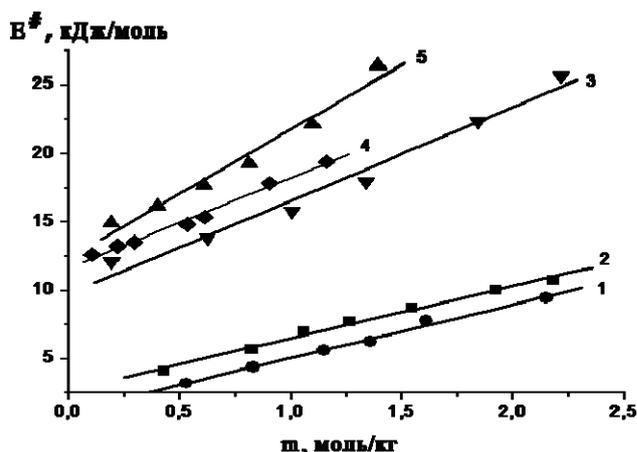


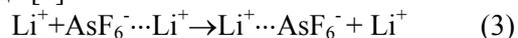
Рис. 2. Концентрационные зависимости энергии активации переноса заряда для растворов: 1 -  $\text{LiAsF}_6$  в тетрагидрофуране; 2 -  $\text{LiAsF}_6$  в метилацетате; 3 -  $\text{LiAsF}_6$  в  $\gamma$ -бутиролактоне; 4 -  $\text{LiAsF}_6$  в N-метил-2-пирролидоне; 5 -  $\text{LiAsF}_6$  в пропиленкарбонате

Fig. 2. The concentration dependences of activation energy of charge transfer for solutions: 1 -  $\text{LiAsF}_6$  in tetrahydrofuran; 2 -  $\text{LiAsF}_6$  in methyl acetate; 3 -  $\text{LiAsF}_6$  in  $\gamma$ -butyrolactone; 4 -  $\text{LiAsF}_6$  in N-methyl-2-pyrrolidone; 5 -  $\text{LiAsF}_6$  in propylene carbonate

Растворы  $\text{LiAsF}_6$  в растворителях со значительной диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ) характеризуются высокой степенью ионизации соли. Средние значения констант ассоциации  $\text{LiAsF}_6$  близки к нулю в пропиленкарбонате ( $\epsilon=64.9$  [10]) и  $\gamma$ -бутиролактоне ( $\epsilon=41.4$  [10]), и в данных системах реализуется ион-миграционный механизм переноса заряда [9]. Согласно теории Эйринга [12], элементарная стадия проводимости заключается в перемещении ионов из одного положения в другое под действием электрического поля. Данный перенос контролируется энергетическим барьером, который зависит от свойств растворителя и электролита. Важным фактором подвижности ионов является вязкость растворителя. Действительно, электропроводность растворов  $\text{LiAsF}_6$  в  $\gamma$ -БЛ выше, чем электропроводность растворов данного ионофора в ПК, поскольку динамическая вязкость чистого  $\gamma$ -БЛ ( $\eta=1.7353$  мПа·с при 298.15 К [5]) меньше, чем чистого ПК ( $\eta=2.529$  мПа·с при 298.15 К [4]). Значения энергии активации процесса переноса заряда в растворах  $\text{LiAsF}_6$  в МП близки к значениям  $E^{\ddagger}$  для растворов  $\text{LiAsF}_6$  в ПК и  $\gamma$ -БЛ (рис. 2). N-метил-2-пирролидон обладает высоким значением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon=32.2$  [1]), что обеспечивает диссоциацию ионофора, а значение его динамической вязкости ( $\eta=1.67$  мПа·с при 298.15 К [1]) соизмеримо со значением  $\eta$  чистого  $\gamma$ -БЛ. Таким образом, можно предположить, что в системе  $\text{LiAsF}_6$  – МП процесс переноса заряда осуществляется также по ион-миграционному механизму.

Для растворов LiAsF<sub>6</sub> в малополярных растворителях рассматривать перемещение ионов как движение «шаров» в вязкой среде не всегда корректно. Динамическая вязкость чистого МА ( $\eta=0.364$  мПа·с при 298.15 К [13]) меньше, чем чистого ТГФ ( $\eta=0.468$  мПа·с при 298.15 К [6]), а величина энергии активации переноса заряда ( $E^{\ddagger}$ ) в растворе на основе метилацетата больше, чем на основе тетрагидрофурана, хотя значения удельной электропроводности в системе LiAsF<sub>6</sub>-МА выше, чем в системе LiAsF<sub>6</sub>-ТГФ (рис.1,2). При переходе от растворов LiAsF<sub>6</sub> в метилацетате и тетрагидрофуране к растворам LiAsF<sub>6</sub> в высокополярных растворителях (ПК,  $\gamma$ -БЛ, МП) величины  $E^{\ddagger}$  возрастают в 2-3 раза (рис. 2). Методами ИК- и диэлектрической спектроскопии выявлено наличие контактных и сольваторазделенных ионных пар и димеров в растворах LiAsF<sub>6</sub> в МА в области концентраций 0.1–0.5 моль·л<sup>-1</sup> [14]. Константы ионной ассоциации гексафторарсената лития в метилацетате и тетрагидрофуране имеют довольно высокие значения:  $K_a=0.972 \cdot 10^6$  л·моль<sup>-1</sup> и  $K_i=69.162$  л·моль<sup>-1</sup> для системы LiAsF<sub>6</sub>-МА [7,14],  $K_a=2.8 \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup> для системы LiAsF<sub>6</sub>-ТГФ [6].

Можно предположить, что в электролитных растворах на основе малополярных растворителей, наряду с традиционным ион-миграционным типом, по-видимому, существует дополнительный механизм электропроводности: ионотропный тип переноса заряда. С ростом концентрации электролита LiAsF<sub>6</sub> в неводном растворе возрастает доля ионофора, существующего в виде ионных пар и димеров [14], высокий дипольный момент которых (около 30D [6,15]) способствует их полимеризации, создавая условия для образования более сложных квазичастиц (квадруполей, агрегатов), наподобие сетки водородных связей в воде. При дальнейшем добавлении электролита в раствор перенос заряда может осуществляться по ионотропному механизму, схематически представленному в виде [7]:



Данный механизм может быть представлен не только схемой (3). В работе [16] отмечено, что в качестве заряженной частицы могут выступать различные типы агрегатов разного размера, которые на данном этапе оценить количественно не представляется возможным.

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, в исследуемых растворах LiAsF<sub>6</sub> в N-метил-2 пирролидоне реализуется про-

цесс переноса заряда по ион-миграционному механизму, что характерно для высокополярных растворителей, таких как пропиленкарбонат и  $\gamma$ -бутиролактон. Высокая удельная электропроводность концентрированных растворов LiAsF<sub>6</sub> в малополярных растворителях (метилацетате, тетрагидрофуране) может быть обусловлена дополнительным вкладом от переноса заряда по ионотропному механизму, вследствие возможного образования «сетки» из ионных пар и димеров в этих системах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Izutsu K.** Electrochemistry in nonaqueous solutions. Wiley-VCH Verlag: Weinheim. 2002. 352 p.
2. **Зятыкова Л.А., Афанасьев В.Н., Чекунова М.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 6. С. 21-25;  
**Zyat'kova L.A., Afanas'ev V.N., Chekunova M.D.** // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 6. P. 21-25 (in Russian).
3. **Xu K.** // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4303-4417.
4. **Афанасьев В.Н., Зятыкова Л.А., Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д.** // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 1. С. 56-63;  
**Afanas'ev V.N., Zyat'kova L.A., Tyunina E.Yu., Chekunova M.D.** // Russ. J. Electrochem. 2001. V. 37. P. 46-52
5. **Афанасьев В.Н., Зятыкова Л.А., Чекунова М.Д.** // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 7. С. 876-882;  
**Afanas'ev V.N., Zyat'kova L.A., Chekunova M.D.** // Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. N 7. P. 781-787.
6. **Афанасьев В.Н., Зятыкова Л.А., Чекунова М.Д.** // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 7. С. 779-785;  
**Afanas'ev V.N., Zyat'kova L.A., Chekunova M.D.** // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. N 7. P. 743-749.
7. **Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д.** // J. Mol. Liq. 2013. V. 187. P. 332-336.
8. **Reddy K. R., Kumar D. B. K., Rao G. S., Anila P., Rambabu C.** // Thermochimic. Acta. 2014. V. 590. P. 116-126.
9. **Тюнина Е.Ю., Афанасьев В.Н., Чекунова М.Д.** // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. N 7. P. 3222-3226.
10. **Карапегян Ю.А., Эйчис В.Н.** Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия. 1989. 256 с.;  
**Karapetyan Yu.A., Eychis V.N.** Physical-chemical properties of electrolyte non-aqueous solutions. M.: Khimiya. 1989. 256 p (in Russian).
11. **Casteel J.F., Amis E.S.** // J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17. P. 55-62.
12. **Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г.** Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1948. 583 с.;  
**Glasstone S., Laidler K., Eyring H.** The Theory of Rate Processes. New York: McGraw-Hill. 1941.
13. **Barthel J., Gores H.-J.** Chemistry of Nonaqueous Solutions; Mamontov G., Popov I., Eds.; VCH: New York. 1994. P. 1-148.
14. **Salomon M., Uchiyama M., Xu M., Petrucci S.** // J. Phys. Chem. 1983. V. 93. P. 4374-4382.
15. **Mac M.** // J. Photochem. Photobiol., A. 1997. V. 107. P. 107-113.
16. **Reger A., Peled E., Gileadi E.** // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 873-879.

Лаборатория 1-1 ИХР РАН,  
кафедра химии, экологии и микробиологии ИВГПУ

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

<b>Абросимов В.К., Краснов А.В., Жабанов Ю.А., Иванов Е.В.</b> Молекулярная структура и энтальпия сублимации 2,4,6,8-тетра-метилгликольурилы – лекарственного препарата «Мебикар» .....	3
<b>Марутян С.В., Навасардян А.Л., Навасардян Л.А.</b> Влияние рентгеновского облучения на флюоресцентные параметры ДНК дрожжей, облученных при разных температурах .....	5
<b>Егоров Г.И., Макаров Д.М., Колкер А.М.</b> Избыточные термодинамические характеристики смеси вода + этиленгликоль до 100 МПа.....	8
<b>Бегиева М.Б., Паштова Л.Р., Хасанов В.В., Гринева Л.Г., Пахомов С.И., Лигидов М.Х.</b> Реакции синтеза и радикальной полимеризации N-алкил-N,N-диаллиламинов и их производных .....	14
<b>Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Старостин Е.В.</b> Неэмпирическое исследование молекул дигалогенидов иттербия.....	23
<b>Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркштович Т.Л.</b> Модификация картофельного крахмала под действием растворов пероксида водорода.....	28
<b>Кокшаров С.А.</b> О применении метода динамического светового рассеяния для оценки размера наночастиц в бикомпонентном гидрозоле.....	33
<b>Макарова Е.В., Поленов Ю.В., Егорова Е.В.</b> Кинетическая модель процесса восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины в водно-аммиачном растворе.....	36

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

<b>Кусманова Ю.В., Кусманов С.А., Наумов А.Р., Белкин П.Н.</b> Анодная электролитно-плазменная нитроцементация стали в водном электролите на основе ацетонитрила.....	40
<b>Ганебных Е.В., Свиридов А.В., Мальцев Г.И.</b> Извлечение никеля из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами .....	45
<b>Липин А.А., Липин А.Г., Шибашов А.В.</b> Синтез полиакриламида с применением полимеризационно-десорбционного процесса .....	51
<b>Бабкин А.В., Эрдни-Горяев Э.М., Солопченко А.В., Кепман А.В.</b> Инфузионные бисмалеимидные связующие для полимерных композиционных материалов .....	54
<b>Вшивков С.А., Галяс А.Г., Солиман Т.С.</b> Реологическое поведение системы гидроксипропилцеллюлоза – этиленгликоль в магнитном поле.....	58
<b>Волокитин О.Г., Верещагин В.И., Шеховцов В.В.</b> Процессы получения расплава из кварцевого песка в агрегатах низкотемпературной плазмы.....	62
<b>Алексеев Е.А., Головушкин Б.А., Лабутин А.Н., Ерофеева Е.В.</b> Моделирование процесса получения полиамида-6 .....	65
<b>Рудобашта С.П., Зуева Г.А., Зуев Н.А.</b> Гигроскопические свойства семян.....	68
<b>Сливченко Е.С., Самарский А.П., Исаев В.Н., Блиничев В.Н.</b> Классификация кристаллизационных систем по их способности к фазообразованию.....	72

<b>Натареев С.В., Дубкова А.Е., Никифорова Т.Е., Натареев О.С., Быков А.А.</b> Ионообменное извлечение ионов двухвалентных металлов в тарельчатой колонне со взвешенным слоем катионита.....	75
--	----

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ  
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

<b>Шепелев И.И., Бочков Н.Н., Головных Н.В., Сахачев А.Ю.</b> Химико-технологические особенности ресурсосберегающих процессов при утилизации твердых отходов металлургического производства.....	81
--	----

**НАУЧНЫЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ**

<b>Агеева Т.А., Егоров В.Н., Колкер А.М., Койфман О.И., Лебедева Н.Ш., Сияшин О.Г., Сырбу С.А., Чупахин О.Н.</b> Научно-образовательные комплексы и школы-конференции молодых ученых – эффективная площадка в подготовке кадров высшей квалификации.....	87
--	----

Памяти <b>Евгения Михайловича Румянцева</b> .....	95
---	----

<b>Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С., Красильников И.В.</b> Нестационарный массоперенос в процессах коррозии второго вида цементных бетонов. Малые значения чисел Фурье, с внутренним источником массы.....	97
---	----

<b>Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Федосова Н.Л.</b> Исследование диффузионных процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов.....	99
---	----

<b>Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Румянцева К.Е.</b> Перспективные электролиты для получения гальванических сплавов цинк-никель.....	104
---	-----

<b>Румянцева В.Е., Румянцева К.Е., Коновалова В.С.</b> Влияние ускорителей фосфатирования и ингибиторов коррозии железобетонных конструкций на деструкцию арматуры и бетонов.....	107
---	-----

<b>Филимонов Д.А., Юдина Т.Ф., Братков И.В., Базанов М.И., Ершова Т.В.</b> Метод циклической вольтамперометрии для исследования окисленного графита в щелочном растворе.....	109
--	-----

<b>Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д.</b> Электропроводность растворов LiAsF <sub>6</sub> в апротонных растворителях с различной диэлектрической проницаемостью.....	112
--	-----

CONTENTS

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid  
and high-molecular compounds)

<b>Abrosimov V.K., Krasnov A.V., Zhabanov Yu.A., Ivanov E.V.</b> Molecular structure and sublimation enthalpy of 2,4,6,8-tetramethylglycoluril – drug «Mebicarum».....	3
<b>Marutyan S.V., Navasardyan A.L., Navasardyan L.A.</b> Influence of x-radiation on fluorescence parameters of DNA of yeasts irradiated at different temperatures.....	5
<b>Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M.</b> Excess thermodynamic characteristics of water + ethylene glycol mixture up to 100 MPa .....	8
<b>Begieva M.B., Pashtova L.R., Khasanov V.V., Grineva L.G., Pakhomov S.I., Ligidov M.Kh.</b> Synthesis reactions and radical polymerization of N-alkyl-N,N-diallylamine and their derivatives .....	14
<b>Solomonik V.G., Smirnov A.N., Starostin Y.V.</b> A nonempirical study of ytterbium dihalide molecules.....	23
<b>Butrim S.M., Bildyukevich T.D., Butrim N.S., Yurkshtovich T.L.</b> Modification of potato starch by action of hydrogen peroxide solutions .....	28
<b>Koksharov S.A.</b> On application of dynamic light scattering method for estimation nanoparticle sizes in two-component hydrosol .....	33
<b>Makarova E.V., Polenov Yu.V., Egorova E.V.</b> Kinetic model of process of nickel ions reduction by thiourea dioxide in water-ammonia solution .....	36

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.  
Theoretical fundamentals)

<b>Kusmanova Yu.V., Kusmanov S.A., Naumov A.R., Belkin P.N.</b> Anode plasma electrolytic carbonitriding of steel in aqueous electrolyte based on acetonitrile .....	40
<b>Ganebnikh E.V., Sviridov A.V., Maltsev G.I.</b> Nickel extraction from solutions with fine modified aluminosilicates.....	45
<b>Lipin A.A., Lipin A.G., Shibashov A.V.</b> Polyacrylamide synthesis using polymerization-desorption process.....	51
<b>Babkin A.V., Erdni-Goryaev E.M., Solopchenko A.V., Kepman A.V.</b> Infusion bismaleimide resins for polymeric composite materials .....	54
<b>Vshivkov S.A., Galyas A.G., Soliman T.S.</b> Rheological behavior of hydroxypropyl cellulose - ethylene glycol system in magnetic field.....	58
<b>Volokitin O.G., Vereshchagin V.I., Shekhovtsov V.V.</b> Melting processes of silica sand in low-temperature plasma technology.....	62
<b>Alekseev E.A., Golovushkin B.A., Labutin A.N., Erofeeva E.V.</b> Modeling process of polyamide-6 production.....	65
<b>Rudobashta S.P., Zueva G.A., Zuev N.A.</b> Hygroscopic properties of seeds.....	68
<b>Slivchenko E.S., Samarskiy A.P., Isaev V.N., Blinichev V.N.</b> Classification of crystallization systems on their ability to phase formation .....	72
<b>Natareev S.V., Dubkova A.E., Nikiforova T.E., Natareev O.S., Bykov A.A.</b> Ion-exchange extraction of ions of bivalent metals in plate column with suspended layer of cation exchanger.....	75

ECOLOGICAL PROBLEMS  
OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

**Shepelev I.I., Bochkov N.N., Golovnykh N.V., Sakhachev A.Yu.**

Chemical-technological features of resources-saving processes at utilization of solid metallurgical wastes .....81

SCIENTIFIC AND METHODOLOGICAL PROBLEMS

**Ageeva T.A., Egorov V.N., Kolker A.M., Koifman O.I., Lebedeva N.Sh., Sinyashin O.G.,  
Syrbu S.A., Chupakhin O.I.**

Scientific-educational complexes and schools-conferences of young scientists - effective platform  
for higher competence personnel training .....87

In Remembrance of **Evgeniy Mikhailovich Rumyantsev** .....95

**Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Kas'yanenko N.S., Krasilnikov I.V.**

Non-steady mass transfer in corrosion processes of second kind of cement concrete. Low values  
of fourier numbers with internal mass source.....97

**Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Fedosova N.L.**

Study of diffusion processes of mass transfer at liquid corrosion of first kind of cement concrete .....99

**Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. , Rumyantseva K.E.**

Promising electrolytes for obtaining galvanic alloys of zinc and nickel .....104

**Rumyantseva V.E., Rumyantseva K.E., Konovalova V.S.**

Influence of accelerators of phosphating process and inhibitors of corrosion of reinforced-concrete  
constructions on destruction of reinforcement and concretes.....107

**Filimonov D.A., Yudina T.F., Bratkov I.V., Bazanov M.I., Ershova T.V.**

Cyclic voltammetry method for study of oxidized graphite in alkaline solution .....109

**Tyunina E.Yu., Chekunova M.D.**

Electroconductivity of solutions of LiAsF<sub>6</sub> in aprotic solvents with different permittivity .....112

## A B S T R A C T S

*V.K. ABROSIMOV, A.V. KRASNOV, Yu.A. ZHABANOV, E.V. IVANOV***MOLECULAR STRUCTURE AND SUBLIMATION ENTHALPY OF 2,4,6,8-TETRAMETHYL-GLYCOLURIL – DRUG «MEBICARUM»**

Using a combination of the mass-spectrometry and Knudsen effusion methods, the standard molar enthalpy of sublimation of 2,4,6,8-tetramethylglycoluril (drug «Mebicarum») was determined to be  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298) = 108 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ . The structural parameters of 2,4,6,8-tetramethylglycoluril molecule were computed using quantum chemical methods.

**Key words:** 2,4,6,8- tetramethylglycoluril, fusion point, fusion heat, sublimation standard enthalpy, structure-molecular parameters

*S.V. MARUTYAN, A.L. NAVASARDYAN, L.A. NAVASARDYAN***INFLUENCE OF X-RADIATION ON FLUORESCENCE PARMETERS OF DNA OF YEASTS IRRADIATED AT DIFFERENT TEMPERATURES**

Isolation of DNA from yeast cells *Candida guilliermondii* and investigation of changes of its fluorescence parameters under influence of X-radiation of yeast cells at different temperatures was carried out. It has been shown that the irradiation of yeast cells at 0°C results in more damages in double stranded structure of DNA than irradiation at the room temperature. In a case of repaired DNA the further increase in damages of radiated DNA was observed.

**Key words:** DNA, X-radiation, repair, fluorescence

*G.I. EGOROV, D.M. MAKAROV, A.M. KOLKER***EXCESS THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF WATER + ETHYLENE GLYCOL MIXTURE UP TO 100 MPA**

The variations of excess molar thermodynamic characteristics: Gibbs energy  $\Delta_{P_o \rightarrow P} G_m^E$ , entropy  $\Delta_{P_o \rightarrow P} S_m^E$ , and enthalpy  $\Delta_{P_o \rightarrow P} H_m^E$  of the mixture of water (1) + ethylene glycol (2) were calculated in the temperature range of 278.15-323.15 K and pressures up to 100 MPa. Dependences of  $\Delta_{P_o \rightarrow P} G_m^E$ ,  $\Delta_{P_o \rightarrow P} S_m^E$ , and  $\Delta_{P_o \rightarrow P} H_m^E$  versus mole fraction of ethylene glycol ( $x_2$ ) are characterized by the presence of extrema at all pressures studied. A good correlation between the phase diagram and  $\Delta_{P_o \rightarrow P} S_m^E = f(x_2)$  function was found.

**Key words:** water, ethylene glycol, non-electrolytes mixtures, high pressure, excess thermodynamic properties, mixing enthalpies

*M.B. BEGIEVA, L.R. PASHTOVA, V.V. KHASANOV, L.G. GRINEVA, S.I. PAKHOMOV, M.Kh. LIGIDOV*  
**SYNTHESIS REACTIONS AND RADICAL POLYMERIZATION OF N-ALKYL-N,N-DIALLYLAMINE AND THEIR DERIVATIVES**

Monomers of N-alkyl – N,N- diallylamine derivatives were obtained and the radical polymerization in an aqueous and water-organic solutions was studied. New polymers with  $M_w = (14 - 96) \cdot 10^3$  were received.

**Key words:** radical polymerization, N-alkyl-N, N-diallylamines, poly-N-alkyl-N, N-diallylamines

*V.G. SOLOMONIK, A.N.SMIRNOV, Y.V. STAROSTIN***A NONEMPIRICAL STUDY OF YTTERBIUM DIHALIDE MOLECULES**

The molecular structures, vibrational frequencies, infrared intensities, electric dipole moments, and thermochemical properties of ytterbium dihalides  $\text{YbX}_2$  (X = F, Cl, Br, I) were studied at the coupled-cluster singles, doubles, and perturbative triples CCSD(T) level of theory using a series of large all-electron basis sets and the complete basis set extrapolation technique. All the molecules are found to possess equilibrium geome-

try of  $C_{2v}$  symmetry. Small energy barriers to intramolecular rearrangement  $C_{2v} \rightarrow D_{\infty h} \rightarrow C_{2v}$  in  $YbBr_2$  and  $YbI_2$  indicate structural nonrigidity of the molecules. The second-order spin-orbit coupling effect on atomization energy of  $YbI_2$  is shown to be significant.

**Key words:** coupled-cluster method, core-valence correlation, complete basic set limit, ytterbium dihalides, atomization energy, vibrational frequencies, IR intensities, second-order spin-orbit coupling

*S.M. BUTRIM, T.D. BILDYUKEVICH, N.S. BUTRIM, T.L. YURKSHTOVICH*

#### **MODIFICATION OF POTATO STARCH BY ACTION OF HYDROGEN PEROXIDE SOLUTIONS**

The oxidation reaction of potato starch by the action of the hydrogen peroxide depending on suspensions pH, oxidizer concentration, time, a catalyst kind ( $FeSO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$ ) was studied. It was shown, that at oxidation an insignificant accumulation of carboxyl (max. 0,11%) and carbonyl (max. 0,21%) groups takes place as well as the reduction of molecular weight appearing in an essential reduction of viscosity of starch water pastes. The mode optimization for reception of the oxidized potato starch suitable for surface sizing of paper was carried out.

**Key words:** potato starch, hydrogen peroxide, catalyst, oxidation, dynamic viscosity, surface sizing

*S.A. KOKSHAROV*

#### **ON APPLICATION OF DYNAMIC LIGHT SCATTERING METHOD FOR ESTIMATION NANOPARTICLE SIZES IN TWO-COMPONENT HYDROSOL**

The possibility of changing for typical setup of the measuring computer program DLS instruments to increase of sensitivity to the presence of small dispersion fractions was showed considering the limitations of using for the method of dynamic light scattering to estimate of the nano-objects mixture condition connected with influence of effect of reflexion for large particle.

**Key words:** hydrosol, nano-particles, size estimation, dynamic light scattering method

*E.V. MAKAROVA, Yu.V. POLENOV, E.V. EGOROVA*

#### **KINETIC MODEL OF PROCESS OF NICKEL IONS REDUCTION BY THIOUREA DIOXIDE IN WATER-AMMONIA SOLUTION**

The kinetics of reduction of nickel ions by thiourea dioxide was studied in a water-ammonia solution at different temperatures and concentrations of ammonia. The parameters of the individual steps of the process were determined by solving the inverse kinetic problem on the basis of the data obtained. Analysis of the obtained results has allowed drawing a conclusion on the adequacy of the proposed kinetic model to experimental data.

**Key words:** kinetics, nickel ions, thiourea dioxide, rate constants

*Yu.V. KUSMANOVA, S.A. KUSMANOV, A.R. NAUMOV, P.N. BELKIN*

#### **ANODE PLASMA ELECTROLYTIC CARBONITRIDING OF STEEL IN AQUEOUS ELECTROLYTE BASED ON ACETONITRILE**

The possibility of using acetonitrile as the nitrogen- and carbon-containing component of the electrolyte for the anode plasma electrolytic carbonitriding of steel was shown. The composition and structure of the surface layer consisting of oxide and diffusion layers were revealed. The mechanism of saturating components transport from electrolyte to steel includes evaporation and thermo destruction of acetonitrile, its adsorption and reduction on anode surface, formation of ammonia as nitrogen source, adsorption of ethanol and ammonia on the anode, and formation of carbon monoxide as carbon source. The influence of concentration of electrolyte components and processing conditions on the thickness of oxide and diffusion layers, distribution of micro-hardness of the surface layer and the surface roughness were established.

**Key words:** anode plasma electrolysis, diffusion saturation, carbonitriding, micro-hardness, roughness

*E.V. GANEBNIKH, A.V. SVIRIDOV, G.I. MALTSEV*

#### **NICKEL EXTRACTION FROM SOLUTIONS WITH FINE MODIFIED ALUMINOSILICATES**

The nickel adsorption isotherms from solutions with natural and modified montmorillonite were obtained. It was shown that adsorption processes can be described by Langmuir and S-shaped isotherms the form of which is defined both the surface properties of the sorbent and forms of nickel existence in aqueous solutions. Intercalation of sodium montmorillonite with the modifiers can sharply increase the extreme nickel ions adsorption, as well as can extend the range of pH values corresponding to high degree of nickel extraction.

**Key words:** montmorillonite, aluminosilicates, nickel, sorption, intercalation

*A.A. LIPIN, A.G. LIPIN, A.V. SHIBASHOV*

#### **POLYACRYLAMIDE SYNTHESIS USING POLYMERIZATION-DESORPTION PROCESS**

Experimental studies of polyacrylamide two steps synthesis were accomplished. At the first step, the acrylamide polymerization initiated by the redox system is carried out in concentrated water solutions under isothermal conditions. The second polymerization step was combined with product drying. The conditions under which the polymerization advances of water removal from the reaction system were determined.

**Key words:** acrylamide, polyacrylamide, polymerization, solution, drying

*A.V. BABKIN, E.M. ERDNI-GORYAEV, A.V. SOLOPCHENKO, A.V. KEPMAN*

#### **INFUSION BISMALEIMIDE RESINS FOR POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS**

Various composition binders based on bismaleimide resins were investigated. Composition and curing mode for the infusion resin was developed. The physical and mechanical properties of the polymer matrix and composite material based on the developed bismaleimide resin were studied.

*S.A. VSHIVKOV, A.G. GALYAS, T.S. SOLIMAN*

#### **RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF HYDROXYPROPYL CELLULOSE - ETHYLENE GLYCOL SYSTEM IN MAGNETIC FIELD**

The phase transitions, rheological properties and relaxation nature of the rheological behavior of the hydroxypropyl cellulose solutions in ethylene glycol were investigated. The magnetic field was shown to increase in the viscosity and concentration dependence of the magnetic field influence is described by the curve with a maximum. The energies of mechanical and magnetic fields stored by solutions under shear were calculated.

**Key words:** phase liquid-crystal transitions, rheological properties, relaxation, ester cellulose solutions

*O.G. VOLOKITIN, V.I. VERESHCHAGIN, V.V. SHEKHOVTSOV*

#### **MELTING PROCESSES OF SILICA SAND IN LOW-TEMPERATURE PLASMA TECHNOLOGY**

This work presents methods for the production of quartz glass using low-temperature plasma (LTP) to obtain a melt and glass from quartz raw materials.

**Key words:** silica sand, silicate melt, electro-plasma device, quartz ceramics

*E.A. ALEKSEEV, B.A. GOLOVUSHKIN, A.N. LABUTIN, E.V. EROFEEVA*

#### **MODELING PROCESS OF POLYAMIDE-6 PRODUCTION**

Improved mathematic model of polyamide-6 production process was obtained. The simulation model was created. The digital experiment was carried out.

**Key words:** polyamide-6, mathematic model, simulation modeling

*S.P. RUDOBASHTA, G.A. ZUEVA, N.A. ZUEV*

#### **HYGROSCOPIC PROPERTIES OF SEEDS**

The results of experimental studies of hygroscopic properties of typical colloid-porous materials – seeds of white mustard and bulb onion – were given and analyzed. The comparison of hygroscopic properties of these materials with the hygroscopic properties of other colloid capillary-porous materials of phytogenous – grain – was given.

**Key words:** equilibrium, drying, seeds, desorption isotherm, colloid capillary-porous materials, white mustard, bulb onion

*E.S. SLIVCHENKO, A.P. SAMARSKIY, V.N. ISAEV, V.N. BLINICHEV*

#### **CLASSIFICATION OF CRYSTALLIZATION SYSTEMS ON THEIR ABILITY TO PHASE FORMATION**

Theoretical and experimental evaluations of the crystallization systems ability to phase formation are summarized. The analysis of influence of crystalline substance and solvent nature on the position and magnitude of extremes rates of formation and growth of crystals and their activity was made in order to determine the systems classification identity.

**Key words:** crystallization system, complete mixing cell, overcooling, rate of crystals formation, rate of crystals growth, grain size measure, classification

***S.V. NATAREEV, E.A. DUBKOVA, T.E. NIKIFOROVA, O.S. NATAREEV, A.A. BYKOV***  
**ION-EXCHANGE EXTRACTION OF IONS OF BIVALENT METALS IN PLATE COLUMN  
WITH SUSPENDED LAYER OF CATION EXCHANGER**

The mathematical description of the process of solution purification from divalent metal ions by means of ion exchange in a plate column was proposed. Adequacy of the mathematical model developed was established using the solutions purification from zinc and calcium ions on the sulfonic acid cation exchanger KU-2-8 as an example.

**Key words:** ion exchange, plate column with overflow glasses

***I.I. SHEPELEV, N.N. BOCHKOV, N.V. GOLOVNYKH, A.Yu. SAKHACHEV***  
**CHEMICAL-TECHNOLOGICAL FEATURES OF RESOURCES-SAVING PROCESSES  
AT UTILIZATION OF SOLID METALLURGICAL WASTES**

Involvement in production of industrial wastes of iron-titanium production and wastes of fireclay brick lining, which characterized by a higher content of alumina, reduces the harmful effects on the environment and provides the additional recovery of valuable components, while achieved increasing output of commercial products and raw materials savings. At using gypsum-anhydrite wastes of aluminum fluoride production in the technology of soda products the increase in yield of potassium sulfate and the decrease in the consumption of limestone is achieved.

**Key words:** energy saving technologies, alumina, soda products, sludge of iron-titanium production, waste of firebrick, gypsum-anhydrite wastes

***S.V. FEDOSOV, V.E. RUMYANTSEVA, N.S. KAS'YANENKO, I.V. KRASILNIKOV***  
**NON-STEADY MASS TRANSFER IN CORROSION PROCESSES OF SECOND KIND OF CEMENT  
CONCRETE. LOW VALUES OF FOURIER NUMBERS WITH INTERNAL MASS SOURCE**

This article is devoted to mathematical modeling the corrosion processes of reinforced concrete constructions proceeding according to the mechanism of the second kind. Mass conductivity boundary problem is presented as well as its solution in the Laplace transform. The results of calculations by expressions obtained for low values of Fourier number indirectly indicate that concrete corrosion is determined by physical and chemical processes occurring in the surface layers.

**Key words:** corrosion, concrete, mass transfer, internal mass source, concentrations profile

***S.V. FEDOSOV, V.E. RUMYANTSEVA, I.V. KRASILNIKOV, N.L. FEDOSOVA***  
**STUDY OF DIFFUSION PROCESSES OF MASS TRANSFER AT LIQUID CORROSION  
OF FIRST KIND OF CEMENT CONCRETE**

The mathematic model of corrosion process of the first kind of cement concrete was given. The mathematic task of mass transfer was presented for close system of liquid-vessel at existence internal source of mass in a solid phase. The obtained solutions of task were given. These solutions describe dimensionless concentrations of component on concrete thickness and in a liquid phase. Solutions allow calculating the dynamics and kinetics of process. The method of determination of mass-transfer coefficients and power of internal mass source is described.

**Key words:** liquid corrosion, mathematic model, internal mass source, concentrations profile

***R.F. SHEKHANOV, S.N. GRIDCHIN, A.V. BALMASOV, K.E. RUMYANTSEVA***  
**PROMISING ELECTROLYTES FOR OBTAINING GALVANIC ALLOYS OF ZINC AND NICKEL**

Electrodeposition processes of zinc-nickel alloys from sulfamate, chloride, oxalate, pyrophosphate and alkaline electrolytes have been investigated. The possibility of obtaining the good-quality electroplating has been shown at current densities from 0.5 to 5.0 A/dm<sup>2</sup>.

**Key words:** electroplates, galvanic alloys, nickel, zinc

***V.E. RUMYANTSEVA, K.E. RUMYANTSEVA, V.S. KONOVALOVA***  
**INFLUENCE OF ACCELERATORS OF PHOSPHATING PROCESS AND INHIBITORS  
OF CORROSION OF REINFORCED-CONCRETE CONSTRUCTIONS ON DESTRUCTION  
OF REINFORCEMENT AND CONCRETES**

The inhibitory effect of nitrates and nitrites of metals on the corrosion of the reinforced-concrete constructions was considered. Corrosion indicators were calculated and conclusion on the optimal amount of inhibitors in phosphating solutions and concrete was made.

**Key words:** corrosion, phosphate coating, concrete, reinforcing steel, inhibitors, reinforced concrete

***D.A. FILIMONOV, T.F. YUDINA, I.V. BRATKOV, M.I. BAZANOV, T.V. ERSHOVA***  
**CYCLIC VOLTAMMETRY METHOD FOR STUDY OF OXIDIZED GRAPHITE  
IN ALKALINE SOLUTION**

By the method of cyclic voltammetry the study of electrochemical and electrocatalytic properties of oxidized graphite in alkaline solution was carried out. The data of choosing the experimental conditions were presented. The estimation of catalytic activity for the reaction of molecular oxygen reduction in an alkaline solution was carried out. The effective number of electrons for given process was determined.

**Key words:** oxidized graphite, cyclic voltammetry, alkaline medium

***E.Yu. TYUNINA, M.D. CHEKUNOVA***  
**ELECTROCONDUCTIVITY OF SOLUTIONS OF  $\text{LiAsF}_6$  IN APROTIC SOLVENTS  
WITH DIFFERENT PERMITTIVITY**

The electroconductivity of solutions of  $\text{LiAsF}_6$  in N-methyl-2-pyrrolidone (MP) was determined at temperatures of 253.15, 263.15, 273.15, 283.15, 293.15, 303.15, 313.15, 323.15 and 333.15 K in the concentration range of 0.1 - 1.1 mol/kg. The comparison of values of activation energy for conductivity in a system under consideration with analogous magnitudes of earlier investigated solutions of  $\text{LiAsF}_6$  in propylene carbonate (PC),  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL), tetrahydrofuran (THF), methyl acetate (MA) was carried out. The mechanism of charge transfer in systems  $\text{LiAsF}_6$  – high-polar aprotic solvents (PC,  $\gamma$ -BL) was shown to be the ion migration one, and high electroconductivity of solutions of  $\text{LiAsF}_6$  in low-polar aprotic solvents (THF, MA) can be conditioned by additional contribution from charge transfer by ionotropic mechanism.

**Key words:** lithium hexafluoroarsenate, N-methyl-2-pyrrolidone, aprotic solvents, electroconductivity, activation energy, ion migration mechanism, ionotropic mechanism

## ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

4. Обзорные статьи.

5. Краткие сообщения.

6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

**Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:**

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом, отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения несоответствия между электронным и распечатанным вариантом, статья рассматриваться не будет (в случае незначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

**К статье должны быть приложены:**

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

**Оформление литературных ссылок**

**ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).**

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.  
Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;  
**Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

**При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.**

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

**Авторам необходимо соблюдать следующие правила:**

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт.**

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются**

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**