ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (1) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 544.344.012-14-13:[661.939+546.17-124]:547.2

Л.Н. Мизеровский, К.П. Смирнова

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ РАСТВОРИМОСТИ АРГОНА, КРИПТОНА И КСЕНОНА В *Н*-АЛКАНАХ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ*

В рамках концепции, согласно которой растворимость простых газов в жидкостях зависит от соотношения характеристичных параметров компонентов (объема межмолекулярного пространства жидкости, доступного для диффузионных перемещений частиц растворившегося газа, константы распределения газа между собственной фазой и этим объемом (K_D), Ван-дер-Ваальсова объема моля частиц газа) анализируются имеющиеся в литературе данные по растворимости Ar, Kr и Xe в н-алканах и некоторых изоалканах C_8 при атмосферном давлении и различных температурах. Показано, что K_D этих газов в алканах не зависит от размера их молекул и с повышением температуры уменьшается. Абсолютная же величина растворимости изменяется с температурой сложным образом в зависимости от соотношения температурных коэффициентов K_D, мольного объема жидкости и концентрации газа в собственной фазе. С учетом ранее опубликованных работ авторов делается вывод, что физически ясная трактовка влияния температуры на растворимость инертных газов в жидкостях без использования новой концепции по существу невозможна.

Мизеровский Лев Николаевич –

д.х.н., профессор, Лауреат премии Правительства РФ, главный научный сотрудник Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново
e-mail: lev_mizerovsky@mail.ru,
тел.: +7(4932)23-49-35

Область научных интересов: особенности фазового равновесия в системах частично кристаллический полимер – жидкость и инертный газ – жидкость

Смирнова Ксения Павловна –

аспирант Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново

Ключевые слова: аргон, криптон, ксенон, алканы; растворимость, влияние температуры

ВВЕДЕНИЕ

По данным работы [1], растворимость благородных газов и азота в жидкостях (моль на моль растворителя) описывается уравнением

$$n_2 = \frac{V_{l,m}\left(k^* - k\right)}{\left(K_D \cdot c_{g,\infty}\right)^{-1} - V_{g,W}}, \qquad (1)$$

где $V_{l,m}$ - молярный объем жидкости, м^3/моль; k - коэффициент ее молекулярной упаковки, рассчитываемый по методу [2]; k^* - независящее от температуры критическое значение этого параметра, отвечающее условию n_2=0; $c_{g,\infty}$ - равновесная концентрация газа в собственной фазе, моль/м^3; а K_D – константа распределения газа между собственной фазой и доступным для диффузионных перемещений его атомов (молекул) объемом межмолекулярного пространства жидкости, $V^*_{l,f}$, определяемым из соотношения:

* Обзорная статья

$$V_{l,f}^{*} = V_{l,m}(k^{*} - k) + n_2 V_{g,W}, \qquad (2)$$

где $V_{g,W}$ – Ван-дер-Ваальсов объем моля атомов (молекул) газа, м^3/моль.

Анализ с использованием соотношений (1) и (2) имеющихся в литературе температурных зависимостей растворимости He и Ne более чем в трех десятках органических жидкостей различного строения и азота в *н*-алканах C_5 – C_{16} при парциальном давлении газов 101.325 кПа показал [3, 4]:

- K_D гелия и неона не зависят от природы жидкости и температуры, а изменение их растворимости с изменением температуры определяется исключительно соотношением температурных коэффициентов $V_{l,m}$ и $c_{g,\infty}$;

- K_D азота в *н*-алканах с повышением температуры уменьшается, но остается независимой от размера молекул растворителя. При этом соотношение температурных коэффициентов K_D, $c_{g,\infty}$ и $V_{l,m}$ таково, что растворимость азота в этих жидкостях с повышением температуры имеет тенденцию к увеличению.

Следующий ниже аналитический обзор основан на сопоставлении всей имеющейся в литературе совокупности данных по растворимости Ar, Kr и Xe в *н*-алканах при 101.325 кПа и имеет целью продемонстрировать основное методологическое преимущество уравнения (1) – возможность объективной оценки достоверности величин растворимости инертных газов в жидкостях, полученных в нескольких независимых сериях экспериментов.

В развитие этой точки зрения ниже анализируются литературные данные по температурной зависимости растворимости Ar, Kr и Xe в линейных и разветвленных алканах при атмосферном давлении.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Поскольку взаимосвязь между растворимостью газа, выраженной в молях на моль растворителя и через константу распределения Оствальда, L_{21}, описывается соотношением

$$n_2 = L_{21} c_{g,\infty} V_{l,m}, \qquad (3)$$

уравнению (1) можно придать форму

$$L_{21} = \frac{(k^{*} - k)}{K_D^{-1} - c_{g,\infty} V_{g,W}}, \qquad (4)$$

$$K_D = \frac{L_{21}}{(k^{*} - k) + L_{21} c_{g,\infty} V_{g,W}}, \qquad (5)$$

позволяющую связать константу распределения K_D непосредственно с первичной экспериментальной величиной - L_{21}.

Молярные объемы жидкостей рассчитывались из температурных зависимостей величин их плотностей на линии насыщения [3, 5]. Значения $c_{g,\infty}$ аргона и криптона при всех температурах, а ксенона при $T \geq 290$ K рассчитывались из значений их плотностей (удельных объемов) при давлении 0.1 Па [5].

Значения $c_{g,\infty}$ ксенона при $T < 290$ K вычислялись по уравнению

$$c_{g,\infty} = (ZRT)^{-1}, \qquad (6)$$

где Z – коэффициент сжимаемости [6].

Ван-дер-Ваальсовы объемы Ar, Kr и Xe приняты равными [1] $1.78 \cdot 10^{-5}$, $1.93 \cdot 10^{-5}$ и $2.61 \cdot 10^{-5}$ м^3/моль соответственно.

Значения $V_{l,W}$ жидкостей (табл. 1) и их параметров k^* по He и Ne взяты из работы [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аргон. В табл. 1 суммированы полученные в работах [7-12] величины растворимости Ar в *н*-алканах C_5 – C_{16}, относящиеся к температурному интервалу 283 – 313 K. Исключение составляет система Ar – октан, для которой растворимость газа при 323.15, 348.15 и 373.15 K и давлении 0.101325 мПа рассчитана [9] из величин его растворимости при давлении 5.0 – 30.5 мПа.

Анализ этих данных показывает, что направленности изменения с температурой как самой растворимости, L_{21}, так и величины K_D аргона в различных *н*-алканах, вытекающие из результатов, полученных даже в одной работе, не всегда совпадают.

Так, согласно [7], растворимость Ar во всех *н*-алканах при переходе от 298.15 к 313.15 K понижается, но в первом случае K_D оказывается независимой от размера молекулы растворителя (4.92±0.14), а во втором уменьшается в ряду пентан – гексадекан на ~16 % с 3.50 до 2.95.

По данным же работ [8, 10, 11, 12], растворимость Ar в *н*-алканах при 283 – 313 K практически не зависит от температуры. Что же касается K_D, то при 313.45 – 313.75 K она одинакова (4.27±0.14) во всех *н*-алканах, при 297.95 – 298.25 K – только в *н*-алканах C_6 – C_{12} (4.87±0.20), а при 287.15 – 287.55 K возрастает в ряду C_8 – C_{14}, от 4.73 до 6.10. При 298.15 K, согласно [8, 12], K_D возрастает при переходе от *н*-алканов C_5 – C_{12} к C_{16} с 4.83±0.18 до 5.84.

По физическому смыслу K_D зависит только от соотношения электронной поляризуемости атомов (молекул) инертного газа и инкрементов мольной рефракции атомных групп молекул жидкости [1] (в данном случае метильных и метиленовых групп), и следовательно, физически ясных причин, по которым K_D может не зависеть от размера молекулы *н*-алкана при одной температуре и зависеть при другой, нет. Поэтому логично пола-

гать, что указанные несоответствия в первичных (L_{21}) и расчетных (K_D) величинах являются отражением имевших место в цитируемых работах случайных и систематических погрешностей.

Таблица 1

Температурные зависимости растворимости аргона в некоторых алканах при давлении 101.325 кПа

***Table 1.* Temperature dependencies of argon solubility in some alkanes at pressure of 101.325 Pa**

Алкан	T, K	$V_{l,m}\cdot 10^6$, м^3/моль	k	$c_{g,\infty}$, моль/м^3	L_{21}		K_D
					экспер.	расчет.	
Пентан	298.15	116.12	0.5067	40.900	0.600 [7]	0.583	5.01
V_{LW}=58.84	313.15	119.01	0.4944	38.938	0.462 [7]	0.569	3.50
Гексан	288.15	129.82	0.5326	42.327	0.474 [8]	0.493	5.06
V_{LW}=69.14	298.15	131.64	0.5252	40.900	0.472 [8]	0.493	4.67
	298.15	131.64	0.5252	40.900	0.477 [7]	0.493	4.72
	298.15	131.64	0.5252	40.900	0.472 [10]	0.493	4.67
	298.15	131.64	0.5252	40.900	0.469 [12]	0.493	4.64
	313.15	134.45	0.5142	38.938	0.390 [7]	0.483	3.50
	313.75	134.67	0.5138	38.863	0.455 [8]	0.485	4.04
Гептан	288.15	145.68	0.5453	42.327	0.411 [8]	0.426	5.07
V_{LW}=79.44	298.15	147.51	0.5385	40.900	0.415 [8]	0.428	4.73
	298.15	147.51	0.5385	40.900	0.418 [7]	0.428	4.76
	298.15	147.51	0.5385	40.900	0.418 [12]	0.428	4.76
	313.15	150.34	0.5284	38.938	0.333 [7]	0.422	3.40
	313.45	150.39	0.5282	38.900	0.416 [8]	0.423	4.24
Октан	283.27	160.83	0.5580	43.059	0.362 [11]	0.374	5.30
V_{LW}=89.74	297.15	161.54	0.5555	42.475	0.335 [8]	0.375	4.73
	298.15	163.61	0.5485	40.900	0.367 [8]	0.379	4.72
	298.15	163.61	0.5485	40.900	0.373 [7]	0.379	4.80
	298.15	163.61	0.5485	40.900	0.365 [12]	0.379	4.69
	298.27	163.63	0.5484	40.884	0.350 [11]	0.379	4.33
	313.04	166.49	0.5390	38.951	0.370 [11]	0.376	4.24
	313.15	166.51	0.5389	38.938	0.292 [7]	0.376	3.34
	313.45	166.57	0.5388	38.900	0.372 [8]	0.376	4.25
	323.15	168.51	0.5326	37.727	0.380 [9]	0.382	4.06
	348.15	173.91	0.5160	35.013	0.410 [9]	0.413	3.72
	373.15	179.85	0.4990	32.664	0.480 [9]	0.477	3.77
Нонан	288.35	177.80	0.5627	42.298	0.340 [8]	0.334	5.35
V_{LW}=100.04	297.95	179.69	0.5567	40.928	0.338 [8]	0.336	4.82
	298.15	179.73	0.5566	40.900	0.338 [7]	0.339	4.85
	298.15	179.73	0.5566	40.900	0.342 [12]	0.339	5.13
	313.15	182.76	0.5474	38.938	0.265 [7]	0.340	3.41
	313.50	182.83	0.5472	38.894	0.342 [8]	0.341	4.33
Декан	283.20	192.92	0.5719	43.069	0.310 [11]	0.297	5.70
V_{LW}=110.34	287.25	193.74	0.5695	42.460	0.315 [8]	0.298	5.55
	298.05	195.50	0.5632	40.915	0.306 [11]	0.307	4.86
	298.15	195.97	0.5630	40.900	0.305 [7]	0.308	4.82
	298.15	195.97	0.5630	40.900	0.311 [8]	0.308	4.92
	298.15	195.97	0.5630	40.900	0.310 [12]	0.308	4.90
	313.15	199.08	0.5542	38.938	0.231 [7]	0.310	3.21
	313.50	199.21	0.5539	38.894	0.317 [8]	0.312	4.38
	313.54	199.22	0.5539	38.889	0.311 [11]	0.312	4.30
Ундекан	298.15	212.20	0.5685	40.900	0.296 [7]	0.281	5.13
V_{LW}=120.64	298.15	212.20	0.5685	40.900	0.295 [12]	0.281	5.11
	313.15	215.54	0.5597	38.938	0.214 [7]	0.287	3.22
Додекан	287.45	226.22	0.5788	42.431	0.271 [8]	0.251	5.72
V_{LW}=130.94	298.15	228.59	0.5728	40.900	0.263 [7]	0.260	4.93
	298.15	228.59	0.5728	40.900	0.279 [12]	0.260	5.22
	298.25	228.61	0.5728	40.887	0.275 [8]	0.260	5.15
	313.15	232.00	0.5644	38.938	0.196 [7]	0.266	3.03
	313.65	232.11	0.5641	38.875	0.282 [8]	0.268	4.54

Продолжение таблицы

Алкан	T, K	$V_{L,m}\cdot10^6$, м^3/моль	k	$c_{g,\infty}$, моль/м^3	L_{21}		K_D
					экспер.	расчет.	
Тридекан	298.15	244.92	0.5767	40.900	0.247 [7]	0.241	4.98
V_{LW}=141.24	298.15	244.92	0.5767	40.900	0.266 [12]	0.241	5.37
	313.15	248.52	0.5683	38.938	0.181 [7]	0.249	3.13
Тетрадекан	287.45	258.73	0.5857	42.431	0.247 [8]	0.214	6.10
V_{LW}=151.54	298.15	261.31	0.5799	40.900	0.230 [7]	0.225	4.97
	298.15	261.31	0.5799	40.900	0.257 [12]	0.225	5.55
	298.25	261.34	0.5799	40.887	0.250 [8]	0.225	5.40
	313.15	265.02	0.5718	38.938	0.169 [7]	0.234	3.11
	313.65	265.10	0.5716	38.900	0.234 [8]	0.235	4.29
Пентадекан	298.15	277.69	0.5828	40.900	0.218 [7]	0.211	5.03
V_{LW}=161.84	298.15	277.69	0.5828	40.900	0.251 [12]	0.211	5.79
	313.15	281.56	0.5748	38.938	0.160 [7]	0.221	3.12
Гексадекан	298.15	294.07	0.5854	40.900	0.206 [7]	0.198	5.06
V_{LW}=172.14	298.15	294.07	0.5854	40.900	0.238 [12]	0.198	5.84
	313.15	298.05	0.5776	38.938	0.143 [7]	0.209	2.95

Примечание: Для всех *н*-алканов k^*=0.6260 [1], при расчетах L_{21} для 283 – 313 K использованы значения K_D, следующие из уравнения (7)

Note: for all *n*-alkanes the k^* value is 0.6260 [1]. At calculations L_{21} the K_D values from equation (7) were used for 283-313 K

Средние значения K_D, вычисленные без учета не вписывающихся в общую тенденцию величин, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Температурная зависимость K_D аргона в алканах

***Table 2. K_D* temperature dependence of argon in alkanes**

T, K	K_D, эксперимент	K_D, расчет	
		по (7)	по (8)
283.23±0.03	5.5±0.2	5.47	5.52
288.25±0.10	5.2±0.2	5.26	5.25
298.10±0.15	4.9±0.2	4.87	4.81
313.60±0.15	4.3±0.2	4.31	4.30
323.15	4.06	4.00	4.07
348.15	3.72	3.28	3.75
373.15	3.77	2.70	3.75

Их обработка в координатах $\ln K_D - T$ привела к уравнениям

$$\ln K_D = 3.9272 - 7.8667\cdot10^{-3}T,\ r = 0.9970 \quad (7)$$

$$\ln K_D = 9.9682 - 4.805\cdot10^{-2}T + 6.674\cdot10^{-5}T^2 \quad (8)$$

Первое справедливо в температурном интервале 283 – 313 K, а второе – 283 – 373 K, причем для интервала 283 – 323 K оба уравнения приводят к практически совпадающим значениям K_D (табл. 2). Рассчитанные с их использованием значения коэффициента Оствальда сопоставлены в табл. 1 (колонки 6 и 7) с экспериментальными значениями.

Из общей выборки, включающей 66 значений L_{21}, заведомо выпадают 11 значений, полученных в работе [7] для 313.15 K ($\Delta = (L_{21\,эксп} - L_{21\,расч.})/L_{21\,эксп}\cdot100\% = +(23 - 46)\%$), и четыре значения, полученных в работах [8, 12] для 298.15 K ($\Delta = -(12.5 - 16.8)\%$). В остальных случаях отклонение расчетных значений L_{21} от экспериментальных составляет в среднем ±3.2%.

Это дает основание считать, что температурная зависимость K_D аргона действительно одинакова для всех *н*-алканов.

Обратимся к уравнению (4), придав ему вид

$$L_{21} = \frac{\left(k^* - k\right)K_D}{1 - K_D c_{g,\infty} V_{g,W}}. \quad (9)$$

В этом уравнении два параметра (k^* и $V_{g,W}$) не зависят от температуры. Поэтому знак и величина температурного коэффициента L_{21} определяются соотношением знаков и величин производных dK_D/dT, $d(K_D\, c_{g,\infty})/dT$ и dk/dT.

Последняя производная всегда отрицательна, а ее абсолютное значение является функцией природы жидкости. Применительно к растворам Ar в *н*-алканах остальные производные также отрицательны, но их абсолютные величины для всех *н*-алканов одинаковы.

Поэтому специфика температурной зависимости растворимости Ar в каждом члене гомологического ряда C_5–C_{16} целиком определяется изменением величины производной dk/dT при переходе от одного члена ряда к другому, а не изменением сродства газа, как это принято считать [13, 14].

Характер изменения температурной зависимости L_{21} аргона в ряду *н*-алканов C_5 – C_{16}, рассчитанных с использованием значений K_D, вычисленных по уравнению (7), иллюстрирует рис. 1.

Видно, что в пентане при 283 – 323 K растворимость Ar понижается практически линейно, в гексане начинает понижаться с 303 K, а в гептане – с 323 K. Начиная же с декана, L_{21} имеет тенденцию изменяться по кривой с небольшим максимумом, смещающимся в сторону большей тем-

пературы по мере увеличения размера молекулы *н*-алкана.

Расчет с использованием величин K_D, вычисленных по уравнению (8), приводит к совершенно аналогичной зависимости L_{21} от температуры в области 283 – 323 K, но к прямо противоположной (росту L_{21} с повышением температуры) в области T > 323 K.

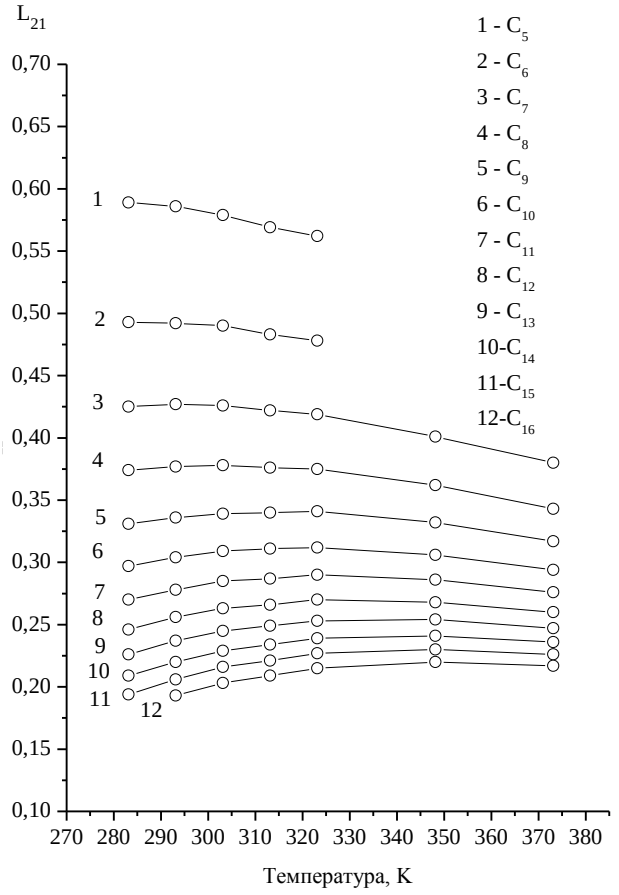


Рис. 1. Расчетные температурные зависимости растворимости аргона в *н*-алканах при давлении 101.325 кПа
Fig. 1. Calculated temperature dependencies of argon solubility in *n*-alkanes under pressure of 101.325 KPa

Необходимо, однако, обратить внимание на то, что абсолютная разница в величинах растворимости Ar при 283 – 313 K лежит в интервале 1.1 – 4.7 % для *н*-алканов C_5 – C_{10} и 6.3 – 13.9 % для *н*-алканов C_{11} – C_{16}. Поэтому нет ничего удивительного в том, что из большинства приведенных в табл. 1 экспериментальных значений L_{21} следует вывод о практической независимости растворимости Ar в алканах от температуры в этом ее интервале.

Криптон. В табл. 3 собраны данные по растворимости Kr в *н*-алканах C_5 – C_{16}, полученные в работах [7, 8, 11, 12, 15] для очень узкого (289 – 313 K) температурного интервала.

Видно, что в случае Kr с повышением температуры уменьшается не только константа распределения, но и абсолютная величина растворимости газа во всех алканах.

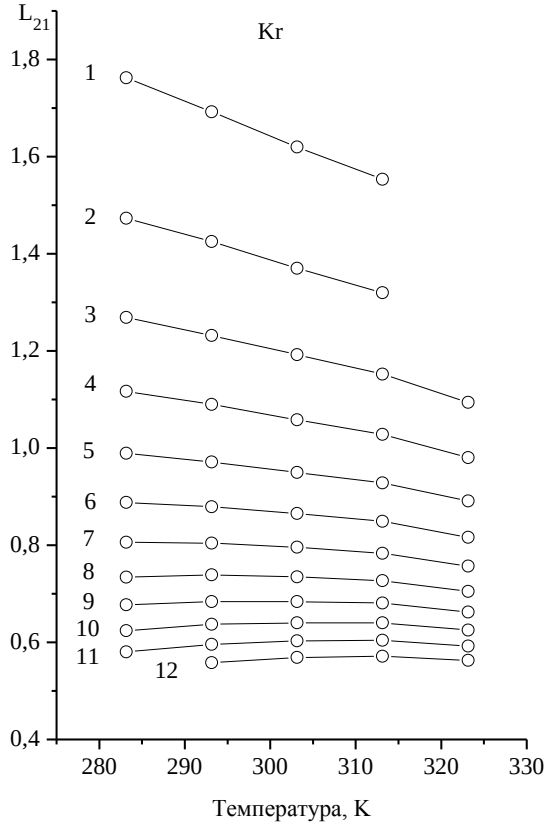


Рис. 2. Расчетные температурные зависимости растворимости криптона в *н*-алканах при давлении 101.325 кПа. Обозначения аналогичны таковым на рис. 1
Fig. 2. Calculated temperature dependencies of krypton solubility in *n*-alkanes under pressure of 101.325 KPa. Symbols are the same as in Fig. 1

Анализ зависимости K_D от температуры и размера молекулы алкана дает следующую картину:
- при 289.15 – 289.75 K K_D не зависит [8] от размера молекулы *н*-алкана в ряду C_6 – C_9 (K_D = 15.1± ±0.5), но возрастает с ~16.0 до 18.9 при переходе от декана к тетрадекану;
- при 297.95 – 298.40 K, согласно [7], K_D = 14.0± ±0.2 во всем ряду *н*-алканов C_5 – C_{16}, по данным же работ [8, 12], K_D = 13.5±0.6 в *н*-алканах C_6 – C_{10}, а далее возрастает до 14.8 в ундекане и до 17.0 в гексадекане;
- при 313.35 – 313.75 K, согласно [8], K_D = 11.6± ±0.7 в ряду гексан – додекан, но возрастает до 12.8 в тетрадекане.

Ситуация аналогична описанной выше для Ar: существенно завышенными оказываются величины растворимости Kr в высших членах гомологического ряда C_5 – C_{16}, полученные в работах [8, 12].

Средние значения K_D, рассчитанные без учета этих данных, приведены в табл. 4.

В координатах ln K_D - T они описываются уравнением:

$$\ln K_D = 5.896 - 1.0983\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9997.$$

Таблица 3

Температурная зависимость растворимости криптона в некоторых алканах при давлении 101.325 кПа

***Table 3.* Solubility temperature dependence of krypton in some alkanes at pressure of 101.325 kPa**

Алкан	T, K	$V_{l,m}\cdot 10^6$, м^3/моль	k	$c_{g,\infty}$, моль/м^3	L_{21}		K_D
					экспер.	расчет.	
Пентан	298.15	116.12	0.5067	40.961	1.668 [7]	1.664	13.83
Гексан	289.30	130.03	0.5317	42.220	1.380 [8]	1.442	14.46
	298.15	131.64	0.5252	40.961	1.411 [7]	1.406	13.84
	298.15	131.64	0.5252	40.961	1.338 [15]	1.406	13.14
	298.15	131.64	0.5252	40.961	1.313 [12]	1.406	12.89
	298.25	131.65	0.5252	40.947	1.270 [8]	1.406	12.47
	313.75	134.57	0.5138	39.093	1.230 [8]	1.313	10.87
Гептан	289.25	145.88	0.5448	42.227	1.244 [8]	1.241	15.13
	298.15	147.51	0.5385	40.961	1.192 [12]	1.221	13.48
	298.35	147.55	0.5384	40.933	1.268 [15]	1.222	14.33
	298.35	147.55	0.5384	40.933	1.197 [8]	1.222	13.52
	313.45	150.39	0.5282	39.128	1.097 [8]	1.144	11.12
Октан	289.35	161.95	0.5541	42.212	1.110 [8]	1.099	15.25
	298.15	163.61	0.5485	40.961	1.095 [7]	1.081	13.97
	298.15	163.61	0.5485	40.961	1.056 [12]	1.081	13.48
	298.18	163.62	0.5485	40.957	1.053 [11]	1.081	13.42
	298.35	163.65	0.5484	40.933	1.064 [8]	1.083	13.56
	313.45	166.57	0.5388	39.128	0.966 [8]	1.020	11.32
Нонан	289.50	178.02	0.5620	42.190	1.017 [8]	0.978	15.69
	297.95	179.69	0.5567	40.989	0.971 [8]	0.967	13.86
	298.15	179.73	0.5566	40.961	0.974 [12]	0.968	13.88
	313.50	182.83	0.5472	39.122	0.923 [8]	0.922	11.61
Декан	289.75	194.25	0.5680	42.152	0.937 [8]	0.887	15.95
	298.15	195.97	0.5630	40.961	0.908 [8]	0.879	14.25
	298.15	195.97	0.5630	40.961	0.886 [7]	0.879	13.91
	298.15	195.97	0.5630	40.961	0.908 [12]	0.879	14.25
	298.16	195.97	0.5630	40.960	0.924 [11]	0.879	14.50
	313.35	199.17	0.5540	39.140	0.849 [8]	0.843	11.69
Ундекан	298.15	212.20	0.5685	40.961	0.825 [7]	0.802	14.19
	298.15	212.20	0.5685	40.961	0.862 [12]	0.802	14.82
Додекан	289.25	226.61	0.5778	42.227	0.834 [8]	0.737	17.06
	298.15	228.59	0.5728	40.961	0.840 [15]	0.742	15.59
	298.15	228.59	0.5728	40.961	0.756 [7]	0.742	14.05
	298.15	228.59	0.5728	40.961	0.814 [12]	0.742	15.12
	298.35	228.63	0.5727	40.933	0.824 [8]	0.744	15.27
	313.65	232.11	0.5641	39.105	0.772 [8]	0.724	12.36
Тридекан	298.15	244.92	0.5767	40.961	0.700 [7]	0.688	14.04
	298.15	244.92	0.5767	40.961	0.789 [12]	0.688	15.80
Тетрадекан	289.15	259.14	0.5848	42.242	0.791 [8]	0.630	18.90
	298.15	261.31	0.5799	40.961	0.756 [8]	0.643	16.19
	298.15	261.31	0.5799	40.961	0.757 [12]	0.643	16.21
	313.45	265.10	0.5716	39.128	0.705 [8]	0.637	12.83
Пентадекан	298.15	277.69	0.5828	40.961	0.625 [7]	0.603	14.30
	298.15	277.69	0.5828	40.961	0.735 [12]	0.603	16.79
Гексадекан	298.15	294.07	0.5854	40.961	0.583 [7]	0.566	14.20
	298.15	294.07	0.5854	40.961	0.699 [12]	0.566	16.98

Таблица 4

Температурная зависимость K_D криптона в алканах

***Table 4.* K_D temperature dependence of krypton in alkanes**

T, K	K_D	
	Эксперимент	Расчет
289.45±0.30	15.1±0.5	15.1
289.18±0.22	13.8±0.4	13.8
313.55±0.20	11.6±0.7	11.6

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных с использованием средних значений K_D величин коэффициента Оствальда Kr в рассматриваемых *н*-алканах (колонки 6 и 7 табл. 3) показало, что в 80% случаев различие между ними составляет в среднем ±3.3% при Δ_{max}< ±10.0 %.

Представление о характере изменения растворимости Kr в *н*-алканах при 283 – 323 K дает

рис. 2, на котором приведены расчетные значения L_{21}.

Видно, что в ряду *н*-алканов C_5 – C_{10} растворимость Kr с повышением температуры понижается непрерывно, но температурные коэффициенты при этом закономерно уменьшаются с ростом размера молекулы *н*-алкана.

Начиная же с додекана, L_{21} имеет тенденцию изменяться по кривой с максимумом. Однако с точностью до ± 1.5 % можно считать, что растворимость Kr в *н*-алканах C_{11}–C_{13} постоянна при 283–313 K, а в *н*-алканах C_{14}–C_{16} - при 283 – 323 K.

Ксенон. Растворимость Xe во всем ряду *н*-алканов C_5 – C_{16} измерена при 298.15 K [7] и 283.15 – 323.15 K [18]; в гексане и додекане при 289.15 – 316.15 K [16]; гексане при 257.70 – 332.67 K [19], а гептане при 294.65 [15] и 298.0 K [17] (табл. 5 – 7).

Таблица 5

Температурная зависимость растворимости ксенона в некоторых *н*-алканах при давлении 101.325 кПа

***Table 5.* Solubility temperature dependence of xenon in some alkanes at pressure of 101.325 kPa**

н-алкан	*T*, K	$V_{l,m}\cdot10^6$, м^3/моль	*k*	$c_{g,\infty}$, моль/м^3	L_{21}		K_D
					экспер.	расчет	
Пентан	298.15	116.12	0.5067	41.089	5.92 [7]	5.90	47.1
Гексан	289.15	130.42	0.5301	42.385	5.60 [16]	5.67	54.8
	298.45	131.69	0.5250	41.046	4.84 [16]	4.95	45.6
	307.55	133.39	0.5183	39.815	4.45 [16]	4.44	39.6
	316.15	135.05	0.5120	38.723	3.95 [16]	3.98	33.5
Гептан	294.65	146.86	0.5409	41.591	3.68 [15]	4.52	41.3
	298.00	147.48	0.5386	41.110	4.84 [17]	4.33	52.3
	298.15	147.50	0.5386	41.089	4.43 [7]	4.33	48.1
Октан	298.15	163.60	0.5485	41.089	3.90 [7]	3.84	47.7
Нонан	298.15	179.70	0.5567	41.089	3.49 [7]	3.43	47.8
Декан	298.15	195.95	0.5631	41.089	3.16 [7]	3.11	47.7
Ундекан	298.15	212.20	0.5685	41.089	2.91 [7]	2.85	48.0
Додекан	289.15	226.59	0.5779	42.385	3.78 [16]	2.84	72.3
	298.15	228.59	0.5729	41.089	3.35 [16]	2.63	59.1
	307.55	230.71	0.5676	39.815	3.08 [16]	2.40	50.0
	316.15	232.69	0.5626	38.723	2.84 [16]	2.21	42.8
Тридекан	298.15	244.92	0.5767	41.089	2.48 [7]	2.44	47.7
Тетрадекан	298.15	260.60	0.5799	41.089	2.31 [7]	2.28	47.6
Пентадекан	298.15	277.69	0.5828	41.089	2.15 [7]	2.14	47.2
Гексадекан	298.15	294.07	0.5854	41.089	2.02 [7]	2.01	47.2

Таблица 6

Температурная зависимость растворимости ксенона в гексане при давлении 101.325 кПа по данным работы [19]

***Table 6.* Solubility temperature dependence of xenon in hexane at pressure of 101.325 kPa on data of study [19]**

T, K	$V_{l,m}\cdot10^6$, м^3/моль	*k*	$V_{l,f}\cdot10^6$, м^3/моль	$c_{g,\infty}$, моль/м^3	$n_2\ 10^2$		K_D	
					экспер.	расчет	экспер.	расчет
257.70	124.76	0.5542	8.96	47.686	4.609	4.548	95.1	94.0
262.81	125.56	0.5507	9.45	46.736	4.184	4.183	84.9	84.9
268.16	126.43	0.5469	10.00	45.776	3.839	3.843	76.2	76.3
273.42	127.20	0.5436	10.48	44.913	3.479	3.528	68.0	68.9
277.59	127.96	0.5403	10.97	44.240	3.345	3.331	63.8	63.6
278.68	128.17	0.5394	11.10	44.064	3.283	3.282	62.3	62.3
284.77	129.20	0.5351	11.74	43.054	2.973	2.998	55.2	55.6
289.47	130.03	0.5317	12.26	42.332	2.778	2.779	50.5	50.9
292.97	130.65	0.5292	12.65	41.832	2.661	2.668	47.7	47.8
293.24	130.74	0.5288	12.71	41.794	2.674	2.661	47.7	47.5
298.98	131.75	0.5248	13.33	40.969	2.452	2.455	42.8	42.9
304.04	132.70	0.5210	13.93	40.284	2.303	2.294	39.3	39.2
304.04	132.70	0.5210	13.93	40.284	2.285	2.294	39.0	39.2
309.16	133.68	0.5172	14.54	39.600	2.167	2.128	36.2	35.6
313.68	134.56	0.5138	15.10	39.031	2.028	2.025	33.3	33.2
314.94	134.81	0.5129	15.25	38.874	2.012	1.993	32.8	32.5
317.48	135.31	0.5110	15.58	38.559	1.931	1.929	31.1	31.1
323.65	136.56	0.5063	16.35	37.818	1.820	1.787	28.6	28.1
324.20	136.68	0.5058	16.43	37.724	1.777	1.773	27.9	27.8
332.67	138.48	0.4993	17.54	36.778	1.605	1.605	24.3	24.3
332.67	138.48	0.4993	17.54	36.778	1.568	1.605	23.8	24.3

Таблица 7

Температурная зависимость растворимости ксенона в *н*-алканах при давлении 101.325 кПа по данным работы [18]

***Table 7.* Solubility temperature dependence of xenon in *n*-alkanes at pressure of 101.325 kPa on data of study [18]**

н-алкан	*T*, K	$V_{l,m}\cdot 10^6$, м^3/моль	*k*	$c_{g,\infty}$, моль/м^3	L_{21}		K_D
					экспер.	расчет	
Пентан	283.15	113.64	0.5178	43.316	6.41	7.21	55.5
	293.15	115.21	0.5107	41.807	5.48	6.12	45.2
Гексан	283.15	128.93	0.5362	43.316	5.91	5.99	61.2
	293.15	130.72	0.5289	41.807	5.07	5.26	49.4
	303.15	132.56	0.5216	40.402	4.54	4.69	41.7
Гептан	283.15	144.79	0.5486	43.316	5.41	5.16	64.8
	293.15	146.59	0.5419	41.807	4.67	4.60	52.4
	303.15	148.44	0.5352	40.402	4.13	4.08	43.4
	313.15	150.34	0.5284	39.097	3.75	3.62	37.0
	323.15	152.28	0.5217	37.876	3.37	3.22	31.3
Октан	283.15	160.80	0.5581	43.316	4.99	4.53	67.7
	293.15	162.66	0.5517	41.807	4.36	4.06	55.1
	303.15	164.57	0.5453	40.402	3.90	3.63	46.0
	313.15	166.51	0.5389	39.097	3.47	3.23	38.3
	323.15	168.51	0.5326	37.876	3.31	2.86	34.2
Нонан	283.15	176.79	0.5659	43.316	4.70	4.01	71.7
	293.15	178.74	0.5597	41.807	4.14	3.62	58.5
	303.15	180.73	0.5535	40.402	3.70	3.26	48.4
	313.15	182.76	0.5474	39.097	3.32	2.91	40.5
	323.15	184.84	0.5412	37.876	2.94	2.59	33.5
Декан	283.15	192.91	0.5720	43.316	4.42	3.60	74.8
	293.15	194.94	0.5660	41.807	3.92	3.28	61.0
	303.15	197.01	0.5601	40.402	3.52	2.96	50.6
	313.15	199.13	0.5541	39.097	3.14	2.66	41.8
	323.15	201.29	0.5484	37.876	2.84	2.37	35.2
Ундекан	283.15	209.10	0.5770	43.316	4.18	3.27	77.7
	293.15	210.76	0.5724	41.807	3.72	2.93	64.5
	303.15	213.36	0.5654	40.402	3.35	2.61	52.2
	313.15	215.56	0.5596	39.097	3.00	2.46	43.2
	323.15	217.81	0.5539	37.876	2.71	2.21	36.2
Додекан	283.15	225.28	0.5812	43.316	4.03	2.99	81.5
	293.15	227.47	0.5756	41.807	3.59	2.76	66.1
	303.15	229.71	0.5700	40.402	3.22	2.52	54.2
	313.15	232.00	0.5644	39.097	2.90	2.28	44.9
	323.15	234.33	0.5588	37.876	2.64	2.06	37.8
Тридекан	283.15	241.52	0.5848	43.316	3.88	2.75	84.9
	293.15	243.79	0.5794	41.807	3.44	2.55	68.3
	303.15	246.10	0.5739	40.402	3.09	2.34	55.8
	313.15	248.52	0.5683	39.097	2.80	2.14	46.2
	323.15	250.96	0.5628	37.876	2.53	1.93	38.5
Тетрадекан	283.15	257.74	0.5880	43.316	3.76	2.53	88.8
	293.15	260.10	0.5826	41.807	3.35	2.37	71.2
	303.15	262.51	0.5773	40.402	3.02	2.19	58.2
	313.15	265.00	0.5718	39.097	2.72	2.01	47.7
	323.15	267.54	0.5664	37.876	2.49	1.82	40.1
Пентадекан	293.15	276.46	0.5854	41.807	3.24	2.22	73.4
	303.15	278.97	0.5801	40.402	2.92	2.06	59.6
	313.15	281.56	0.5748	39.097	2.64	1.90	49.0
	323.15	284.19	0.5695	37.876	2.41	1.73	40.9
Гексадекан	293.15	292.77	0.5880	41.807	3.14	2.08	75.8
	303.15	295.41	0.5827	40.402	2.85	1.94	61.5
	313.15	298.05	0.5775	39.097	2.57	1.80	50.3
	323.15	300.79	0.5723	37.876	2.35	1.64	41.9

Судя по данным для гексана [16, 19] (табл. 5, 6), додекана [16] (табл. 5) и всего гомологического ряда C_5 – C_{16} [18] (табл. 7), растворимость Xe в *н*-алканах с повышением температуры закономерно и существенно понижается. При этом значительно быстрее, чем для Ar и Kr, с повышением температуры уменьшается и константа распределения Xe в этих жидкостях.

Однако, если по данным [7] (табл. 5), K_D ксенона при 298.15 K не зависит от размера молекулы *н*-алкана, то, по данным [18], возрастает практически линейно с увеличением в них числа атомов углерода, но с коэффициентом пропорциональности, уменьшающимся по мере повышения температуры (рис. 3).

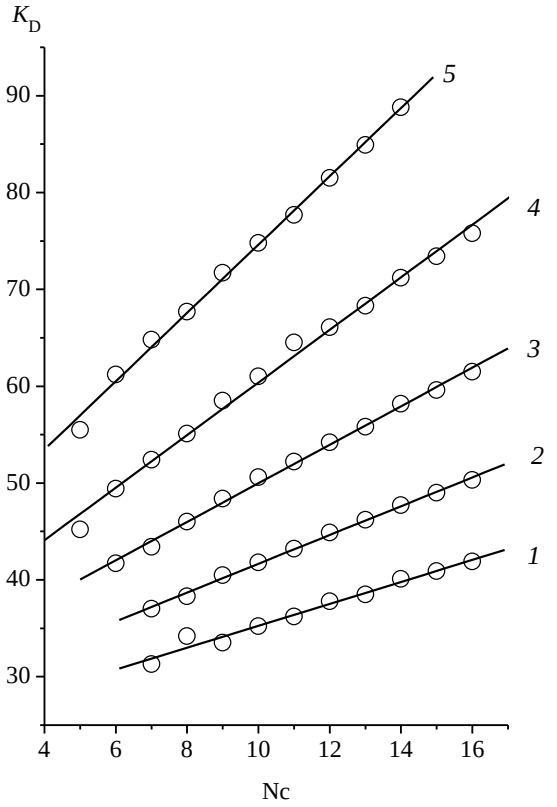


Рис. 3. Температурные зависимости K_D ксенона в *н*-алканах по данным работы [17]: 1 – 323.15 K; 2 – 313.15 K; 3 – 303.15 K; 4 – 293.15 K; 5 – 283.15 K

Fig. 3. K_D temperature dependencies of xenon in *n*-alkanes according to the data of study [17]: 1 – 323.15 K; 2 – 313.15 K; 3 – 303.15 K; 4 – 293.15 K; 5 – 283.15 K

При этом лишь в пентане и гексане (кроме 283 K) значения K_D, вычисленные на основе величин L_{21}, полученных в работе [18], практически совпадают с рассчитанными по данным работ [7, 16, 19]. В остальных *н*-алканах, кроме додекана, значения K_D, рассчитанные по данным [18], оказываются систематически более высокими.

Особенность работы [18] состоит в том, что в ней измерялась растворимость радиоактивного изотопа ^{133}Xe. Причем количество растворившегося газа определялось по разности величин интенсивности γ-излучения в газовой фазе в момент ее контакта с жидкостью и в момент достижения независимости этой интенсивности от времени.

Однако, как показал кинетический анализ [1], условием стационарности процесса в газовой фазе ($-dc_g/d\tau=0$, c_g = const) является равенство

$$-dc_{gs}/d\tau = \lambda(c_g + c_{gs}), \qquad (10)$$

где c_g и c_{gs} – концентрации ^{133}Xe в газовой и жидкой фазах соответственно, а λ – константа скорости реакции $^{133}Xe \rightarrow {}^{133}Cs$, возможное только в случае, когда концентрация газа в жидкости выше равновесной.

Это означает, что данному методу определения растворимости Xe имманентно присуща систематическая погрешность, приводящая к получению тем более завышенных значений L_{21}, чем больше длительность сорбционного эксперимента, т.е. чем меньше коэффициент диффузии газа в жидкости.

Именно такая ситуация имеет место в ряду *н*-алканов: даже при переходе от декана к тетрадекану коэффициент диффузии Xe уменьшается [20] примерно в три раза при 283 K и в 2.7 раза при 313 K.

В качестве доказательства существования корреляции между степенью различия величин K_D и коэффициентов диффузии ^{133}Xe в различных *н*-алканах на рис. 4 сопоставлены попарные отношения K_D ксенона в октане, декане и тетрадекане с отношениями коэффициентов его диффузии в этих жидкостях при 283.15 – 313.15 K.

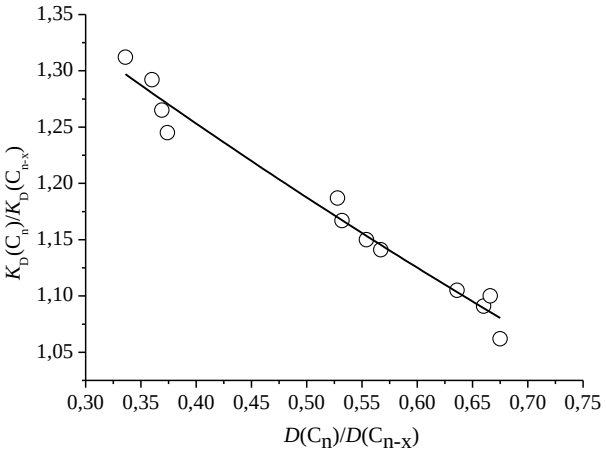


Рис. 4. Взаимосвязь отношений K_D ксенона в парах октан – декан, октан – тридекан и декан – тридекан с отношениями констант его диффузии (D) в этих же парах жидкостей при 283.15 K – 313.15 K

Fig. 4. Interrelation of K_D xenon ratios in octane – decane, octane – tridecane and decane – tridecane vapors with ratios of constants of its diffusion (D) in the same liquid vapors at 283.15 K – 313.15 .

Из рисунка видно, что такая корреляция действительно существует и что условием равенства $K_D(c_n) = K_D(c_{n-x})$ является различие в коэффициентах диффузии, не превышающее ~20 %.

Это дает, как мы полагаем, основание учитывать при оценке характера температурной зависимости K_D ксенона в *н*-алканах только величины, полученные на основе данных работ [16, 19] для гексана, работы [17] для гептана и работы [7] для всего ряда *н*-алканов. Величины L_{21} и K_D ксенона в додекане [16] согласуются с заведомо завышенными данными [18], и поэтому сами являются завышенными.

Обработка совокупности величин K_D для гексана (табл. 5) с учетом того, что при T=298.15 К K_D=47.6±0.3, привела к соотношению

$$\ln K_D = 9.3401 - 1.84\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9982. \quad (11)$$

Величины же K_D для гексана, приведенные в табл. 6, одинаково хорошо (различие между вычисленными значениями K_D находится в среднем в интервале + 1 ÷ (– 1.5)%) описываются уравнениями

$$\ln K_D = 11.693 - 3.525\cdot10^{-2}T + 2.914\cdot10^{-5}T^2, \quad (12)$$

$$\ln K_D = 9.145 - 1.80\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9992. \quad (13)$$

Об адекватности уравнения (11) свидетельствует очень хорошее (в пределах погрешности величин растворимости, указанной в работах [7,15]) согласие между экспериментальными и расчетными значениями L_{21} ксенона в гексане при 289 – 316 К и во всех *н*-алканах C_5 – C_{16} при 298.15 К (табл. 5), а об адекватности уравнения (12) – такое же согласие между экспериментальными и расчетными значениями K_D и L_{21} во всем температурном интервале 258 – 333 К (табл. 6).

Как и следовало ожидать, величины растворимости Xe в додекане, рассчитанные с использованием величин K_D, вычисленных по уравнению (11), систематически ниже экспериментальных (табл. 5). Однако при 289–316 К величина этой разности не зависит от температуры, составляя (21.9±0.4)%.

Это означает, что температурные коэффициенты K_D ксенона в гексане и додекане при указанных температурах близки.

Действительно, температурная зависимость K_D ксенона в додекане описывается уравнением

$$\ln K_D = 9.424 - 1.79\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9999, \quad (14)$$

в соответствии с которым максимальное различие между экспериментальным и расчетным значениями L_{21} составляет – 3.7 %.

Таким образом, можно утверждать:

- температурный коэффициент K_D ксенона в *н*-алканах не зависит от размера их молекул и равен $(1.81\pm0.03)\cdot10^{-2}$;
- случайные погрешности определения L_{21} этого газа в гексане и додекане, имевшие место в работах [16, 19], одинаковы, а систематические – существенно различны.

Очевидно, что константы распределения благородных газов и азота не должны зависеть от геометрии молекул алканов. Поэтому выбор между уравнениями (11) и (12), (13) может быть сделан на основе установленного в работе [1] факта уменьшения параметра $V_{l,f}$* изооктана при 298.15 К при переходе от He к N_2, Ar, Kr и Xe.

В соответствии с уравнением (2) причиной этого является уменьшение критического значения коэффициента молекулярной упаковки (k*) жидкости с увеличением размера атома (молекулы) растворяющегося в ней инертного газа.

Вместе с тем, если K_D этого газа в данной жидкости достоверно известна, то параметр k* последней по этому газу можно рассчитать из уравнения (5), записанного в форме

$$k^* = k + L_{21}/K_D\,(1 - K_D\,c_{g,\infty}V_{g,W}). \quad (15)$$

Результаты подобных расчетов применительно к данным по растворимости N_2, Ar, Kr и Xe в изооктане суммированы в табл. 8.

Видно, что во всех случаях константы распределения этих газов в изомерном алкане C_8, рассчитанные использованием его параметра k*, вычисленного по растворимости He и Ne, действительно ниже их K_D в *н*-алканах, параметр k* которых не зависит от размера атомов благородных газов и молекулы азота [1].

Величины же параметра k* изооктана по каждому газу не зависят от температуры и уменьшаются при переходе от He и Ne к парам N_2–Ar и Kr–Xe. Причем применительно к Xe физически более правильной оказывается температурная зависимость K_D, рассчитанная по данным работы [15] – уравнение (11). Это означает, что величины растворимости Xe в гексане, полученные в работе [19], несмотря на их превосходную относительную точность, являются систематически заниженными на 6 – 8%.

Значительно меньшее различие между параметрами k*, рассчитанными по сорбции He и Ne, с одной стороны, Ar и Kr, с другой, характерно для 3-метилгептана и 2,3-диметилгексана (табл. 9). Однако учет данного обстоятельства, как и в случае изооктана, приводит к лучшему согласию между экспериментальными и расчетными значениями L_{21}.

Воспользуемся значениями K_D ксенона в *н*-алканах, следующими из работы [16], для анализа экспериментальных данных по растворимости изотопа ^{133}Xe [18].

Таблица 8

Температурная зависимость растворимости N_2, Ar, Kr и Xe в изооктане при давлении 101.325 кПа

***Table 8.* Solubility temperature dependence of N_2, Ar, Kr and Xe in iso- octane at pressure of 101.325 kPa**

Газ	T, K	$V_{l,m}\cdot10^6$ м^3/моль	k	$c_{g,\infty}$ моль/м^3	L_{21}		K_D		k^*	$\bar{k}^*$
					экспер.	расчет	в изо-октане	в *н*-алканах		
N_2	248.15	156.78	0.5728	49.148	0.194 [21]	0.194	2.90	3.35	0.6303	0.6303± 0.0007
	273.15	161.27	0.5568	44.635	0.209 [21]	0.212	2.52	2.87	0.6295	
	293.15	165.05	0.5441	41.581	0.226 [22]	0.222	2.37	2.57	0.6319	
	298.15	166.03	0.5408	40.881	0.226 [21]	0.225	2.29	2.51	0.6307	
	323.15	171.07	0.5249	37.714	0.245 [21]	0.236	2.14	2.23	0.6346	
Ar	288.15	164.09	0.5473	42.339	0.436 [8]	0.436	4.71	5.22	0.6305	
	298.15	166.03	0.5409	40.906	0.431 [8]	0.433	4.36	4.82	0.6300	
	313.65	169.12	0.5310	38.884	0.426 [8]	0.425	3.92	4.26	0.6307	
Kr	289.15	164.28	0.5466	42.240	1.240 [8]	1.224	13.20	15.26	0.6268	0.6258± 0.0007
	298.25	166.05	0.5408	40.946	1.171 [8]	1.177	10.70	13.70	0.6253	
	313.60	169.11	0.5310	39.111	1.091 [8]	1.094	9.98	11.44	0.6255	
Xe	289.15	164.28	0.5466	42.385	4.68 [16]	4.65	47.7	55.5	0.6257	
	298.15	166.12	0.5406	41.014	4.08 [16]	4.15	39.5	51.9	0.6317	
	307.55	167.89	0.5349	39.815	3.70 [16]	3.72	34.1	46.6	0.6250	0.6253± 0.0005
	316.15	169.63	0.5294	38.723	3.36 [15]	3.35	29.6	43.2	0.6307	
								39.5	0.6247	0.6311± 0.0004
								37.0	0.6311	
								33.7	0.6247	
								32.0	0.6310	

Примечание: $V_{l,m}$ рассчитаны из температурной зависимости плотности на линии насыщения [3]; при расчете K_D газов использовали среднее значение k^* по He и Ne (0.6395 [3]); величины K_D в *н*-алканах N_2 рассчитаны по уравнению, приведенному в работе [4], Ar и Kr – по уравнениям (7) и (9) соответственно, а Xe – по уравнению (11) (числитель) и уравнению (13) (знаменатель)

Note: $V_{l,m}$ were calculated form temperature dependence of density on line of saturation [3]; at K_D calculation of gases the average k^* value on He and Ne (0.6395 [3]) was used; K_D values of N_2 in n-alkanes were calculated on equation given in study [4], Ar and Kr were calculated on equations (7) and (9), respectively, and for Xe – on equation (11) (numerator) and (13) (denominator)

Таблица 9

Температурная зависимость растворимости N_2, Ar, Kr и Xe в изомерных алканах C_8 при давлении 101.325 кПа по данным работы [8]

***Table 9.* Solubility temperature dependence of N_2, Ar, Kr and Xe in isomeric alkanes C_8 at pressure of 101.325 kPa on data of study [8]**

Алкан	Газ	T, K	$V_{l,m}\cdot10^6$, м^3/моль	k	$c_{g,\infty}$, моль/м^3	L_{21}		K_D		k^*	$\bar{k}^*$
						экспер.	расчет	в изо-алкане	в *н*-алканах		
3-Метил-гептан	Ar	287.15	160.77	0.5582	42.416	0.360	0.377	4.89	5.30	0.6258	0.629± 0.002
		298.25	162.77	0.5513	40.887	0.377	0.379	4.68	4.86	0.6286	
		313.75	165.76	0.5414	38.863	0.384	0.378	4.25	4.30	0.6304	
	Kr	289.15	161.06	0.5572	42.242	1.099	1.092	14.62	15.03	0.6294	
		298.40	162.80	0.5512	40.926	1.087	1.079	13.39	13.72	0.6296	
		313.75	165.76	0.5414	39.093	1.024	1.024	11.27	11.59	0.6290	
2,3-Диметил-гексан	Ar	288.15	158.63	0.5657	42.327	0.381	0.371	5.18	5.26	0.6378	0.636± 0.001
		297.95	160.66	0.5586	40.928	0.377	0.378	4.67	4.87	0.6357	
		313.65	164.03	0.5471	38.875	0.380	0.383	4.12	4.30	0.6352	
	Kr	289.15	158.54	0.5650	42.242	1.118	1.080	14.92	15.03	0.6385	
		297.95	160.66	0.5586	40.989	1.077	1.078	13.26	13.78	0.6359	
		313.65	164.02	0.5471	39.105	1.032	1.040	11.14	11.60	0.6353	

Примечание: При расчете K_D газов в изоалканах использовались средние значения k^* по He и Ne: 0.6315 [3] (3-метил-гептан) и 0.6390 [3] (2,3-диметил-гексан)

Note: the average values of k^* on He и Ne: 0.6315 [3] (3-methyl-heptane) and 0.6390 [3] (2,3-dimethyl-heptane) were used at K_D calculations for gases

Как видно из чисел, сопоставленных в колонках 6 и 7 табл. 7, величины растворимости ^{133}Xe в пентане занижены на 11 – 12 %, в гексане и гептане согласуются с расчетными значениями в пределах (-3.7) – (+4.6) %, а в остальных *н*-алканах оказываются систематически выше расчетных,

причем различие возрастает с увеличением размера молекул последних.

Однако, как и в обсуждавшейся выше системе Xe – додекан, описанной в работе [16], в каждом *н*-алкане относительная разница между экспериментальными и расчетными значениями L_{21} изотопа ^{133}Xe практически не зависит от температуры.

Обработка значений K_D этого изотопа, рассчитанных по экспериментальным величинам L_{21}, в координатах ln K_D – T привела к следующим уравнениям:

Гептан

$$\ln K_D = 9.258 - 1.80\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9983, \quad (16)$$

Октан

$$\ln K_D = 9.089 - 1.73\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9955, \quad (17)$$

Нонан

$$\ln K_D = 9.615 - 1.89\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9998, \quad (18)$$

Декан

$$\ln K_D = 9.645 - 1.89\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9996, \quad (19)$$

Ундекан

$$\ln K_D = 9.812 - 1.93\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9996, \quad (20)$$

Додекан

$$\ln K_D = 9.835 - 1.92\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9993, \quad (21)$$

Тридекан

$$\ln K_D = 10.014 - 1.97\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9993, \quad (22)$$

Тетрадекан

$$\ln K_D = 10.109 - 1.99\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9991, \quad (23)$$

Пентадекан

$$\ln K_D = 10.007 - 1.95\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9995, \quad (24)$$

Гексадекан

$$\ln K_D = 10.057 - 1.96\cdot10^{-2}T,\ r = 0.9997. \quad (25)$$

Нетрудно видеть, что в гептане и октане температурный коэффициент K_D практически совпадает с найденным выше для всех *н*-алканов, а в ряду C_9 – C_{16} с точностью до ± 2% остается постоянным (1.94±0.04), но примерно на 7 % бóльшим рассчитанного из данных по сорбции Xe, измеренной традиционным способом.

Указанное различие логично отнести за счет вклада в температурный коэффициент K_D температурного коэффициента константы диффузии газа в *н*-алкане. Однако применительно к рассматриваемой проблеме гораздо важнее другое: даже из данных, согласно которым K_D ксенона в *н*-алканах возрастает с увеличением размера молекулы растворителя, следует независимость температурного коэффициента этого параметра от размера молекулы *н*-алкана.

Как следует из представленных на рис. 5 расчетных температурных зависимостей растворимости Xe в *н*-алканах при 283 – 323 K, только для этого газа характерно непрерывное уменьшение L_{21} с повышением температуры во всем ряду гомологов C_5 – C_{16}. Но даже и здесь с увеличением размера молекулы *н*-алкана вид функции L_{21} = =*f*(T) постепенно изменяется.

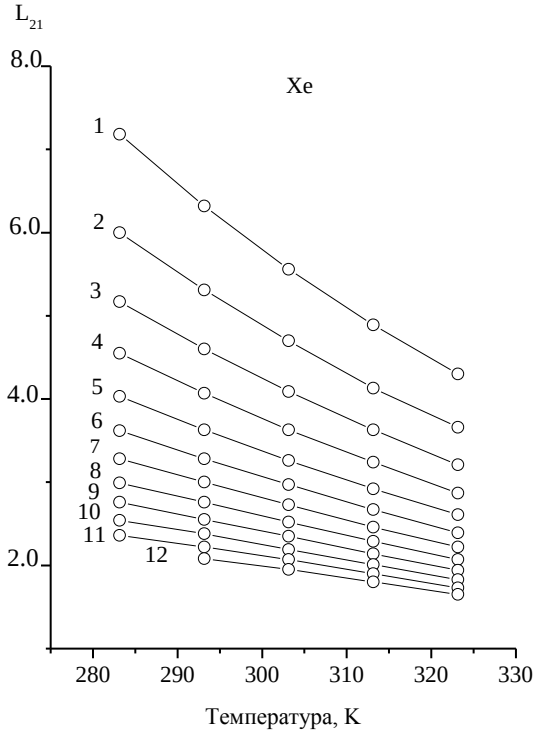


Рис. 5. Расчетные температурные зависимости растворимости ксенона в *н*-алканах при давлении 101.325 кПа. Обозначения аналогичны таковым на рис. 1

Fig. 5. Calculated temperature dependencies of xenon solubility in *n*-alkanes under the pressure of 101.325 KPa. Symbols are the same as in Fig. 1

Резюмируя изложенное выше и в работах [3, 4], подчеркнем следующее:

- константы распределения благородных газов и азота между собственной фазой и доступным для их атомов (молекул) объемом межмолекулярного пространства *н*-алканов не зависят от размера молекул последних, и для всех газов, кроме He и Ne, с повышением температуры уменьшаются. Абсолютные же величины растворимости изменяются с температурой сложным образом в зависимости от соотношения температурных коэффициентов трех параметров – K_D, $c_{g,\infty}$ и $V_{l,m}$;
- использование при анализе температурных зависимостей растворимости простых газов в жидкостях при атмосферном давлении вместо закона Генри уравнения (1) позволяет объективно сопоставлять данные, полученные в разных сериях экспериментов, и выявлять наличие в них систематических погрешностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мизеровский Л.Н., Смирнова К.П.** // Изв. АН. Сер. Химическая. 2009. Т. 8. С. 1501-1514;
Mizerovskiy L.N., Smirnova K.P. // Izv. AN. Ser. Khimicheskaya. 2009. V. 8. P. 1501-1514 (in Russian).

2. **Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.** Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия. 1983. 248 с.;
Askadskiy A.A., Matveev Yu.I. Chemical structure and physical properties of polymers. M.: Khimiya. 1983. 248 p. (in Russian).
3. **Мизеровский Л.Н., Смирнова К.П.** // Изв. АН. Сер. Химическая. 2010. Т. 2. С. 311-317;
Mizerovskiy L.N., Smirnova K.P. // Izv. AN. Ser. Khimicheskaya. 2010. V. 2. P. 311-317 (in Russian).
4. **Мизеровский Л.Н., Смирнова К.П.** // Изв. АН. Сер. Химическая. 2010. Т. 4. С. 659-662;
Mizerovskiy L.N., Smirnova K.P. // Izv. AN. Ser. Khimicheskaya. 2010. V. 4. P. 659-662 (in Russian).
5. **Варгафтик Н.В.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука. 1972. 720 с.;
Vargaftik N.V. Handbook on heat and physical properties of gases and liquids. M.: Nauka. 1972. 720 p. (in Russian).
6. **Рид Р., Прауснитц Дж., Шервуд Т.** Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия. 1982. 591 с.;
Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood Th.K. The properties of gases and liquids. Third edition. McGraw – Hill book company. New York. 1977.
7. **Makranczy J., Megyery-Balog K., Rusz L., Patyi L.** // Hung. J. Ind. Chem. 1976. V. 4. P. 269-280.
8. **Clever H.L., Battino R., Saylor J.H., Gross P.M.** // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. N 8. P. 1078-1082.
9. **Graham E.B., Weale K.E.**, Progress in international research on thermodynamics and transport properties, symposium on thermodynamical properties. 2nd, Princeton. 1962. 153; Chem. Abstr. 1962. V. 57. P. 1616
10. **Патьи Л., Фурмер И.Э., Макранци Й., Садиленко А.С., Степанова З.Г., Беренгартен М.Г.** // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 6. С. 1296-1300;
Pat'i L., Furmer I.E., Makrantsi Yi., Sadilenko A.S., Stepanova Z.G., Berengarten M.G. // Zhurn. Prikl. Khimii 1978. V. 51. N 6. P. 1296-1300 (in Russian).
11. **Wilcook W.J., Battino R., Danford W.F., Wilhelm E.** // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. N 9. P. 817-822.
12. **Hesse P.J., Battino R., Scharlin P., Wilhelm E.** // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. P. 195-201.
13. Solubility Data Series. V.4. Argon – Gas Solubilities. Oxford –New York–Toronto–Sydney–Paris–Frankfurt, Pergamon Press. 1980. 331 p.
14. **Крестов Г.А., Неделько Б.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15. Вып. 1. С. 42-46;
Krestov G.A., Nedel'ko B.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1972. V. 15. N 1. P. 42-46 (in Russian).
15. **Steinberg M., Manowitz B.** // Ind. Eng. Chem. 1959. V. 51. N 1. P. 47-51.
16. **Clever H.L.** // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. N 3. P. 375-376.
17. **Segebarth N., Aitjeddig L., Locci E., Bartik K., Luhmer M.** // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. N 37. P. 10770-10776.
18. **Pollack G.L., Himm J.F.** // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N 6. P. 3221-3229.
19. **Bonifacio R.P., Costa Gomes M.F., Filipe E.J.M.** // Fluid Phase Equil. 2002. V. 193. P. 41-51.
20. **Pollack G.L., Kennan R.P., Himm J.F., Stump D.R.** // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. N 1. P. 625-630.
21. **Kretschmer C.B., Navakowska J., Wilbe R.** // Ind. Eng. Data. 1946. V. 38. N 7. P. 506-509.
22. **Baldwin R.R., Daniel S.G.** // J. Appl. Chem. 1952. V. 2. P. 161-165.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (1) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 541.49+546.722

П.В. Фабинский*, Е.Е. Сергеев*, О.А. Баюков, В.А. Фёдоров***

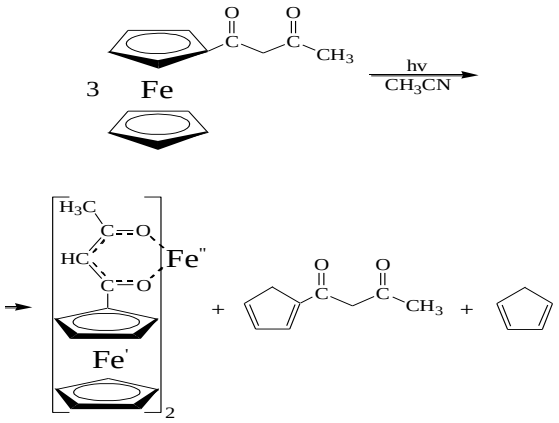
ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ *бис*-ФЕРРОЦЕНОИЛАЦЕТОНАТА ЖЕЛЕЗА(II)

(*Сибирский государственный технологический университет,
**Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН)
e-mail: chem@sibstu.kts.ru

Фотолизом ферроценоилацетона в координирующем растворителе получен бис-ферроценоилацетонат железа(II). Установлен состав и строение комплекса методами элементного анализа, ИК-, электронной и Мессбауэровской ^{57}Fe спектроскопии.

Ключевые слова: фотолиз, комплекс, элементный состав, ИК- и электронный спектр, эффект Мессбауэра

Внутрикомплексные соединения железа(II) с лигандами на базе β-дикетонов ферроцена являются наиболее эффективными компонентами катализаторов горения твердых ракетных топлив и инициаторов полимеризации олефиновых мономеров [1, 2]. Главной задачей на пути к исследованию свойств хелатов является их синтез. Стандартным способом получения ферроценоилацетонатов железа является взаимодействие раствора лиганда и соли металла [3, 4]. Предлагаемый нами метод основывается на облучении лиганда УФ излучением в координирующем растворителе. Механизм фотолиза ферроценоилацетона [5] приведен в работе [6].



В кварцевом реакторе раствор 2 г ферроценоилацетона (FcacH) в 150 мл ацетонитрила под атмосферой аргона освещали светом ртутной лампы (ДРЛ-125) при температуре 10°С в течение 3 ч. Выделившийся в ходе синтеза осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством растворителя, после высушивали и перекристаллизовывали из бензола с выделением 0.5 г (35% от теорет.) порошка темно-красного цвета.

Для комплекса, брутто-формула которого $C_{28}H_{26}Fe_2O_4Fe$, элементный анализ на содержание углерода и водорода был выполнен на CHN-анализаторе Vario EL III (Elementar), а на содержание Fe рентгенофлюоресцентным методом на спектрометре Axious Advanced (Panalytical). Результаты (найдено/вычислено, %: C 56.48/56.56; H 4.36/4.38; Fe 28.19/28.28) соответствовали химическому составу хелата − $(Fcac)_2Fe$.

Образование комплекса подтверждается четкими аналитическими признаками ИК спектроскопии. ИК спектр поглощения получен на ИК-Фурье спектрометре Vector 22 (Bruker) в диапазоне 4000−400 см$^{-1}$ (в матрице KBr), рис. 1. Обработка спектральной информации выполнена по программе OPUS. 3 (версия 2.2).

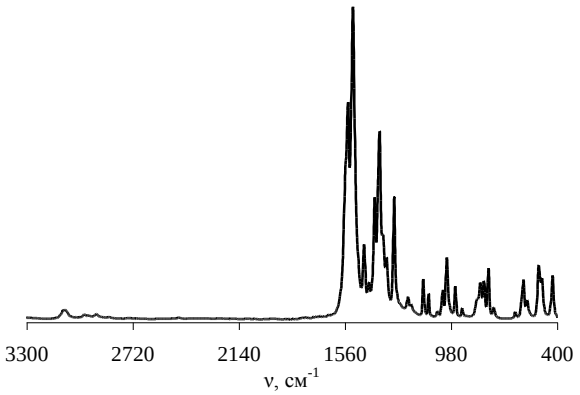


Рис. 1. ИК спектр поглощения комплекса
Fig. 1. IR absorption spectrum of complex

Спектральные картины ферроценоилацетонатов железа (II и III) очень схожи [4]. В ИК спектре комплекса присутствуют полосы поглощения (п.п.), характерные для ферроценовой структуры в составе соединения, 3092 см$^{-1}$ ν(C–H, Ср-кольца), 821 см$^{-1}$ π(C–H, Ср-кольца), 502 см$^{-1}$ ρ^{r}_{as}(Fe–Ср-кольцо) и 484 см$^{-1}$ ν_{as}(Fe–Ср-кольцо) [7]. П.п. 1105 см$^{-1}$ δ_{as}(Ср-кольца) и 1005 см$^{-1}$ δ(C–H, Ср-кольца) служат доказательством наличия свободного Ср-кольца [8]. В области частот 1600-1370 см$^{-1}$ присутствуют п.п. при 1545 и 1400 см$^{-1}$ (Δν = 145); 1518 и 1373 см$^{-1}$ (Δν = 145), относящиеся к ν_{as} и ν_{s} - колебаниям координированных с железом обеих C=O-групп. Сдвиг ν(C=O) в низкочастотную область при комплексообразовании составляет ~ 72 см$^{-1}$. П.п. при 2920 см$^{-1}$ относится к ν(CH_3), а при 1134 см$^{-1}$ к смешанному колебанию $COCH_3$-группы, что доказывает наличие метильной группы в составе соединения. Частота средней интенсивности 426 см$^{-1}$ соответствует ν(Fe–O).

Электронный спектр поглощения комплекса в видимой и УФ-области регистрировали на спектрофотометре Evolution 300 (Thermo Electron) в диапазоне длин волн от 190 до 800 нм в CH_3CN, рис. 2.

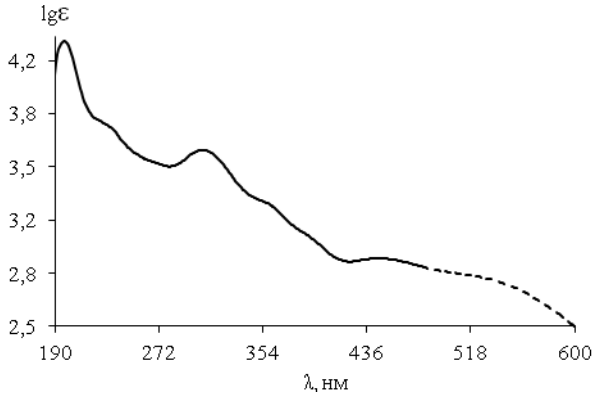


Рис. 2. Электронный спектр поглощения комплекса
Fig. 2. Electronic absorption spectrum for complex

Электронные спектры поглощения ферроценоилацетонатов железа (II и III) также схожи [4]. Во всем диапазоне спектра интенсивность п.п. комплекса меньше чем у лиганда [9]. В УФ-области спектра комплекс имеет п.п. 198, 232 (плечо) и 306 нм, не изменяющие свое положение относительно лиганда. В видимой части спектра присутствует п.п. при 446 нм, претерпевающая гипсохромной сдвиг по сравнению с лигандом. На фоне интенсивных п.п. ферроценового фрагмента регистрируются слабые *d–d* переходы хелатированного железа (плечо) при 550 нм.

Исследование комплекса в области атомов железа сэндвичевого фрагмента (Fe′) и хелатного цикла (Fe″) проведено спектроскопией Мессбауэра. Мессбауэровский ^{57}Fe-спектр поглощения комплекса (рис. 3) получен на спектрометре МС1104Ем с источником Co^{57}(Cr), из которого вычислены основные Мессбауэровские параметры атомов железа, представленные в таблице (W – ширина линии поглощения).

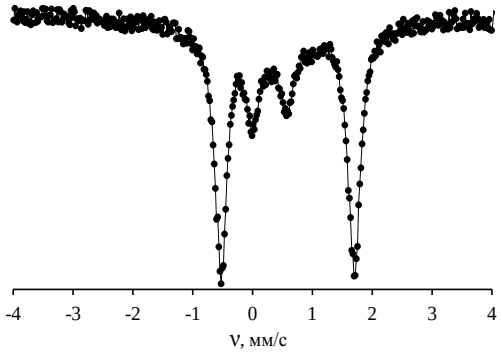


Рис. 3. Мессбауэровский ^{57}Fe-спектр поглощения комплекса
Fig. 3. ^{57}Fe Mössbauer absorption spectrum of complex

Таблица

Мессбауэровские параметры атомов железа в комплексе

***Table.* Mössbauer parameters of iron atoms in complex**

Позиция	Fe′	Fe″
A(3)	0.69	0.31
IS(5), мм/с	0.431	0.144
QS(2), мм/с	2.23	0.57
W(2), мм/с	0.25	0.35

Спектр представляет собой сумму двух квадрупольных дублетов. Изомерные химические сдвиги (IS), определенные относительно металлического α-Fe и интенсивности дублетов различаются, свидетельствуя о наличии двух неэквивалентных атомов железа в комплексе с различной долевой заселенностью (A) и электронным состоянием. По величине IS атом Fe′ близок к лигандному [9], его большое квадрупольное расщепление (QS) указывает на то, что определяющий вклад в градиент электрического поля на ядре вносит шестой электрон в 3d-оболочке. По своему электронному состоянию атом Fe′ имеет сильно искаженную октаэдрическую конфигурацию, очень схожую с конфигурацией в лиганде. IS атома Fe″, как и его QS (обусловленное только решеточным вкладом в градиент электрического поля) имеют значительно меньшие значения, близкие к Мессбауэровским данным атома железа в комплексе – *бис*-ацетилацетонат железа (II) [10]. Атом Fe″ и хелатный узел имеет сильно искаженную тетраэдрическую конфигурацию, подобную тому, как и в *бис*-ферроценоилацетонате цинка [11].

На основании спектроскопических исследований в сочетании с результатами элементного анализа комплексу следует приписать хелатное строение, изображенное на схеме.

Авторы выражают благодарность сотруднику ИХ и ХТ СО РАН О.В. Чудину за помощь в проведении фотосинтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Боболев В.К.** // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7. № 3. С. 366-375;
Bobolev V.K. // Physika Gopreniya I Vzryva. 1971. V. 7. N 3. P. 366-375 (in Russian).
2. **Вишнякова Т.П.** // Высокомол. соед. 1968. Т. 10. Сер. Б. С. 452-454;
Vishnyakova T.P.// Vysokomolecularnye Soed. 1968. V. 10. Ser. B. P. 452-454 (in Russian).
3. **Паушкин Я.М.** // Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. № 11. С. 2379-2382;
Paushkin Ya.M. // Zhurn. Obshch. Khimii. 1969. V. 39. N 11. P. 2379-2382 (in Russian).
4. **Imai H., Yaehashi Y.** // Nippon Kagaku Zasshi. 1970. V. 91. N 5. P. 452-457.
5. **Bell W.** // J. Organomet. Chem. 1992. V. 434. P. 115-121.
6. **De-Ji Che.** // J. Organomet. Chem. 1998. V. 568. P. 165-169.
7. **Орлик Ю.Г.** // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 7. С. 1601-1607;
Orlik Yu.G. // Zhurn. Obshch. Khimii. 1978. V. 48. N 7. P. 1601-1607 (in Russian).
8. **Несмеянов А.Н.** // Докл. АН СССР. 1957. Т. 117. № 3. С. 433-436;
Nesmeyanov A.N. // Dokl. AN USSR. 1957. V. 117. N 3. P. 433-436 (in Russian).
9. **Васильев А.Д.** // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51. № 1. С. 120-125;
Vasiliev A.D. // Zhurn. Strukt. Khimii. 2010. V. 51. N 1. P. 120-125 (in Russian).
10. **Epstein L.M.** // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. N 10. P. 2731-2737.
11. **Jin'an Zhao.** // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4196-4198.

УДК 678. 747.

А.Д. Бадикова, А.М. Мусина, Ф.Х. Кудашева, Р.Н. Хайруллина, Р.Н. Гимаев

РЕГУЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОЛИГОЭФИРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

(Башкирский государственный университет)
e-mail: alsumusina1090@rambler.ru, badikova_albina@mail.ru

Определены оптимальные условия и параметры процесса получения олигоэфиров с различными физико-химическими характеристиками с применением ИК спектроскопии.

Ключевые слова: кислота техническая терефталевая обводненная, ИК спектроскопия, олигоэфиры

В процессе получения терефталевой кислоты образуется полупродукт – кислота техническая терефталевая обводненная (ТТФК) с содержанием ТФК до 92% масс., что не удовлетворяет требованиям ТУ на ТФК для производства полиэтилентерефталата. На сегодняшний день данный продукт не находит рационального применения для создания коммерческой продукции. Авторами [1] предложен способ синтеза олигоэфиров продуктов на основе ТТФК, который заключается в проведении реакции поликонденсации между ТТФК и многоатомными спиртами при различных соотношениях ТТФК : многоатомные спирты – 1:1–1:5 и варьировании температуры в интервале 160-220°С и времени протекания процесса 5-30 часов.

Полученные продукты могут использоваться в различных областях промышленности, таких как производство стеклопластиков, пластмассовых изделий, полиуретанов, для изготовления прессовочных и изоляционных композиций, а также высококачественных лаков и эмалей [2]. Специфическое целевое назначение каждого конкретного вида олигоэфира определяет требование к его структуре и свойствам, что обусловливает, в свою очередь, выбор рецептуры и технологии производства.

В связи с этим, целью исследования явилось изучение влияния исходных компонентов и условий реакции на физико-химические свойства полученных олигоэфиров на основе обводненной технической терефталевой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась кислота техническая терефталевая обводненная (ТТФК), представляющая собой порошок от белого до серого цвета, с кислотным числом 630 мг КОН/г, обладающая специфическим запахом, и трудно рас-

творимая в воде. Содержание ТФК составило 85,14 %, *п*-толуиловой кислоты – 13,85 %, бензойной кислоты – 0,34 %, примесей – 0,67 %. В качестве многоатомных спиртов использовали этиленгликоль, диэтиленгликоль, глицерин и их смеси.

Получение олигоэфира осуществлялось на лабораторной установке периодического действия [3] при варьировании температуры и времени. Процесс проводили до достижения постоянного кислотного числа реакционной смеси.

Олигоэфир выделяли в виде осадка, который промывали осадителем, а затем высушивали в вакуум-сушильном шкафу при 80°С до постоянной массы и взвешивали на аналитических весах.

Полученные образцы олигоэфиров на основе обводненной терефталевой кислоты и сырье исследовали методом ИК спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре IR Prestige 21 с программным обеспечением IRsolution. Отнесение полос поглощения проводилось согласно литературным данным [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В эксперименте определяли оптимальные условия проведения процесса. Получена зависимость выхода олигоэфира от соотношения ТФК : многоатомный спирт (рис. 1).

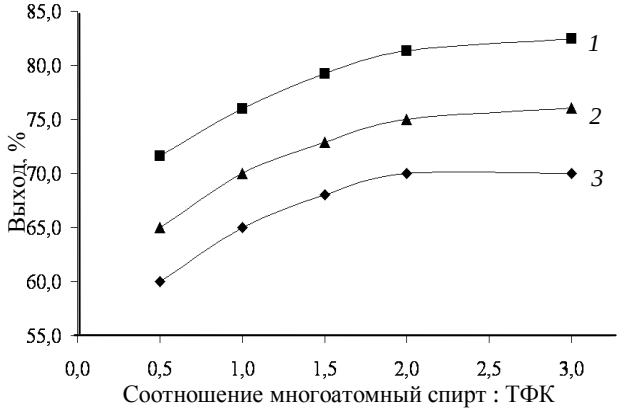
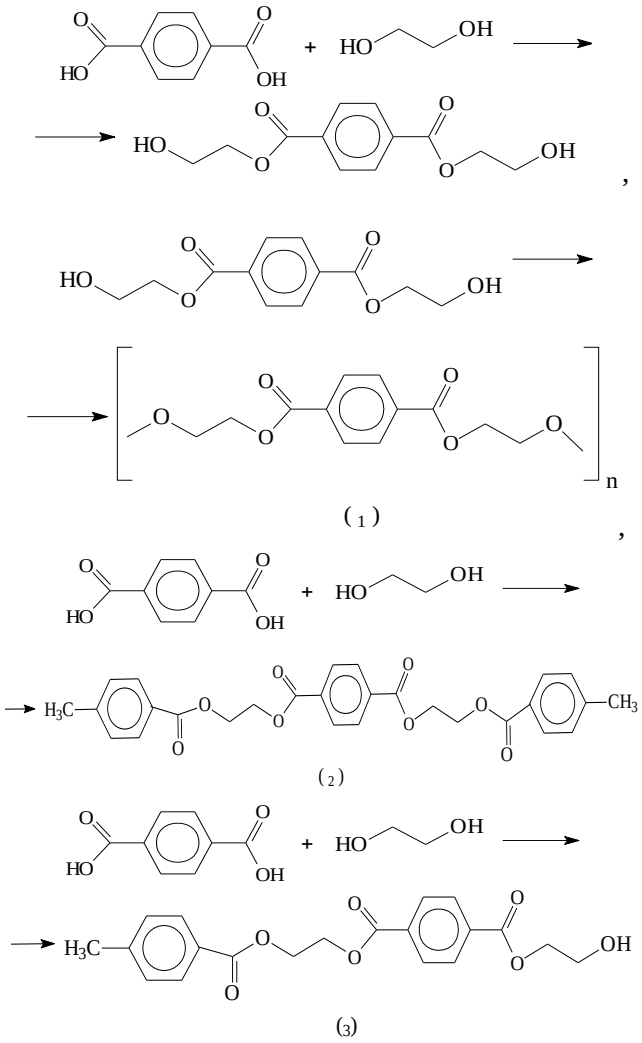


Рис. 1. Зависимость выхода олигоэфира от соотношения «многоатомный спирт : ТФК» (*1*-глицерин; *2*-этиленгликоль:глицерин; *3*-этиленгликоль)

Fig. 1. Dependence of oligo-ester yield on the ratio of polyatomic alcohol:terephthalic acid (*1*- glycerol; *2*- ethylene glycol : glycerol; *3*- ethylene glycol)

При уменьшении расхода многоатомного спирта ниже соотношения 1:1 падает выход продукта до 60-70 %, а увеличение расхода многоатомного спирта выше соотношения 1:2 экономически нецелесообразно, так как выход остается постоянным и происходит перерасход реагента. Максимальный выход наблюдается при использовании глицерина, что связано с наличием трех -ОН групп, которые наиболее полно связывают такие примеси ТТФК, как *п*-толуиловая и бензойная кислоты. Наименьший выход наблюдается при использовании этиленгликоля, так как наличие у него двух -ОН функциональных групп не позволяет достичь полного связывания примесей в ТТФК, и в смеси, согласно [2], предположительно, кроме соединения 1 будут присутствовать продукты 2 и 3:



Следовательно, оптимальное количество вносимого многоатомного спирта 1-2 моль.

Зависимость кислотного числа от времени представлена на рис. 2. В ходе реакции происходит уменьшение кислотного числа.

Постоянные значения кислотных чисел для образцов с этиленгликолем, диэтиленгиколем, глицерином и их смесями устанавливаются при времени от 25 до 45 часов, кислотное число варьируется от 15-40 мг КОН/г.

Также исследовали зависимость кислотного числа реакционной смеси от времени процесса поликонденсации при варьировании температуры (рис. 3). Из серии экспериментальных образцов

олигоэфиров был выбран олигоэфир №3 (табл.) при соотношении компонентов ТФК : этиленгликоль – 1:1,5.

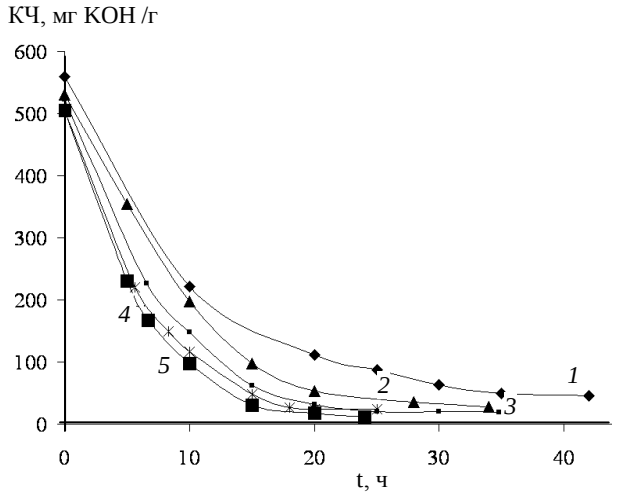


Рис. 2. Зависимость кислотного числа олигоэфира от времени (1-ТФК:этиленгликоль 1:1,5; 2- ТФК:этиленгликоль:глицерин 1:0,75:0,75;3-ТФК:глицерин 1:1,5; 4- ТФК:диэтиленгликоль 1:1,5; 5- ТФК:диэтиленгликоль:глицерин 1:0,75:0,75).
Fig. 2. Dependence of the acid number of oligo-ester on the time.(1-terephthalic acid: ethylene glycol =1:1.5, 2 - terephthalic acid: ethylene glycol: glycerol =1:0.75:0.75; 3- terephthalic acid: glycerol=1:1.5, 4 - terephthalic acid: diethylene glycol=1:1.5; 5 - terephthalic acid: diethylene glycol: glycerol =1:0.75:0.75)

Наблюдается более резкое понижение времени реакции с увеличением температуры. Время достижения кислотного числа образца олигоэфира ТФК : этиленгликоль – 1:1,5 при температуре 140°С в два раза больше чем при 180°С. При повышении температуры более 180°С остается практически постоянным значение времени реакции, а также увеличиваются расходные нормы сырья из-за потерь исходных реагентов. При использовании других многоатомных спиртов наблюдается аналогичная закономерность. Таким образом, наиболее быстрое достижение кислотного числа наблюдается в интервале от 160 до 180°С.

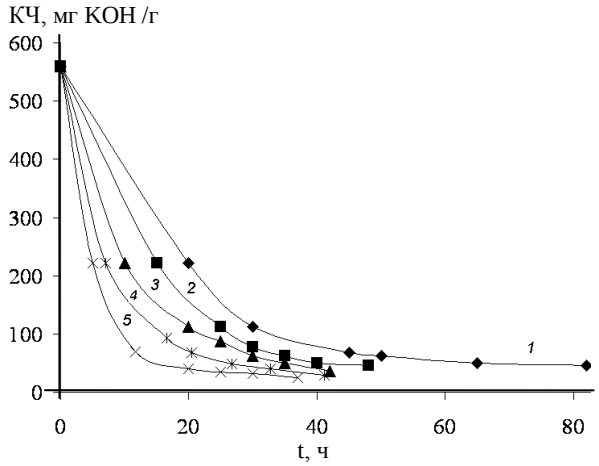


Рис. 3. Зависимость кислотного числа реакционной смеси от времени реакции для образца №3. (1-140°С, 2-160°С, 3-180°С, 4- 200°С, 5- 220°С)
Fig. 3. The dependence of the reaction mixture acid number on the reaction time for sample N 3. (1-140° C, 2-160 °C, 3-180°C, 4 - 200°C, 5 - 220°C)

Таблица

Физико-химические характеристики олигоэфиров
***Table.* Physical - chemical characteristics of oligo-esters**

Параметры процесса					Внешний вид	Выход, %	Время, ч	Характеристики продукта		
Т, °С	исходные компоненты, моль							КЧ	ГЧ	Молекулярная масса
	ТФК	многоатомные спирты						мг КОН/г		
		этиленгликоль	глицерин	диэтиленгликоль						
160-180	1,0	1,00	-	-	воскообразная масса светло-коричневого цвета	65	46	53	22	1559
160-180	1,0	1,50	-	-		68	42	46	25	1700
160-180	1,0	2,00	-	-		70	40	40	28	1781
160-180	1,0	-	1,00	-	твердая масса коричневого цвета	76	38	24	178	2338
160-180	1,0	-	1,50	-	вязкая масса коричневого цвета	79	35	23	179	2500
160-180	1,0	-	2,00	-		81	34	22	179	2520
160-180	1,0	0,50	0,50	-	вязкая масса светло-коричневого цвета	70	36	17	157	3741
160-180	1,0	0,75	0,75	-		72	34	14	158	4230
160-180	1,0	1,00	1,00	-		75	34	13	160	4350
160-180	1,0	-	-	1,00	вязкая масса светло-коричневого цвета	66	46	22	22	2545
160-180	1,0	-	-	1,50		69	42	25	25	2179
160-180	1,0		-	2,00		71	40	28	28	2000
160-180	1,0	-	0,50	0,50		73	36	16	157	3500
160-180	1,0	-	0,75	0,75		75	34	20	158	2800
160-180	1,0	-	1,00	1,00		77	34	20	160	2800

Следовательно, на основании полученных результатов эксперимента следует, что наиболее рабочими условиями получения олигоэфиров являются соотношение ТФК : многоатомный спирт= =1:(1-2), температура 160-180°С, время от 30 до 60 часов.

Анализ полученных продуктов методом ИК спектроскопии показал, что во всех образцах наблюдается появление интенсивных «эфирных» полос поглощения и исчезновение пиков, характерных для свободных карбоновых кислот. Получены продукты с различными функциональными группами, что подтверждается соответствующими колебаниями: для связанных -ОН групп в интервале длин волн 3360-2500 $см^{-1}$, для –NH группы в области 1640-1560 $см^{-1}$ для образца на основе ТТФК и аминогликоля. У всех образцов наблюдается исчезновение колебаний при длине волны 1681 $см^{-1}$ и появляются колебания при 1716 $см^{-1}$, характерные для –С=О группы, что говорит о полном вовлечении терефталевой кислоты в процесс поликонденсации.

Полученные образцы олигоэфиров анализировали согласно известным методикам [6] и их физико-химические характеристики представлены в таблице.

Из приведенных данных видно, что гидроксильное число олигоэфиров варьируется в интервале 22 – 180 мг КОН/г, кислотное 10 – 55 мг КОН/г, молекулярная масса от 1500 до 3500. Наибольшее значение гидроксильного и кислотного числа имеют олигоэфиры №4 и №1 соответственно, наименьшее – №1 и №9. При варьировании условий процесса: температуры, соотношения реагентов, времени реакции возможно получение продуктов с заданными показателями как по внешнему виду, так и по молекулярной массе, кислотным и гидроксильным числам.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бадикова А.Д., Мусина А.М., Зарипов С.З., Кудашева Ф.Х., Гимаев Р.Н., Бондарук А.М.** // Башкирский химический журнал. 2009. Т.16. №1. С. 40-41;
Badikova A.D., Musina A.M.,Zaripov S.Z., Kudasheva F.Kh., Gimaev R.N., Bondaruk A.M.// Bashkir Khimicheskiy Zhurnal. 2009. V.16. N 1. P. 40-41 (in Russian).
2. **Низамов И.С., Ермолаев Е.С., Попович Я.Е., Сергеенко Г.Г., Низамов И.Д., Батыева Э.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 121-122;
Nizamov I.S., Ermolaev E.S., Popovich Ya.E., Sergeenko G.G., Nizamov I.D., Batieva E.C. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 12. P.121-122 (in Russian).
3. **Бадикова А.Д., Мусина А.М. Зарипов С.З., Кудашева Ф.Х., Гимаев Р.Н., Бондарук А.М.** // Башкирский химический журнал. 2009. Т.16. №1. С. 40-41;
Badikova A.D., Musina A.M., Zaripov S.Z. Kudasheva F.Kh., Gimaev R.N., Bondaruk A.M. // Bashkir Khimicheliy Zhurnal. 2009. T.16. N 1. P. 40-41 (in Russian).
4. **Беллами Л.** Новые данные по ИК спектрам сложных молекул.М.: Мир. 1971 г. 230 с.;
Bellami L. New data on IR spectra of complex molecules. M.: Mir. 1971. 230 p. (in Russian).
5. **Торопцева А.М., Белогородская Н.В., Бондаренко В.Л.** Лабораторный практикум. Л.: Химия. 1974.350с.;
Toroptseva A.M., Belogorodskaya N.V., Bondarenko V.L. Laboratory practical training. L.: Khimiya. 1974. 350 p. (in Russian).

Кафедра аналитической химии

УДК 547.53:542.943

Е.В. Смирнова, Е.А. Курганова, Ю.Б. Румянцева, Г.Н. Кошель

ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ *N*-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА

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

Изучена реакция жидкофазного окисления изопропилбензола в присутствии N-гидроксифталимида. Найдено, что при использовании N-гидроксифталимида и его 3- и 4-метилзамещенных аналогов удается повысить скорость окисления изопропилбензола (по сравнению с промышленным) в 2,5 – 3 раза при селективности более 90 %, что может повысить экономическую эффективность процесса. Исследовано влияние побочных продуктов на процесс окисления изопропилбензола.

Ключевые слова: жидкофазное окисление, изопропилбензол, гидропероксид, азотсодержащий катализатор, *N*-гидроксифталимид, побочные продукты окисления

Фенол является крупнотоннажным продуктом основного органического и нефтехимического синтеза. Мировое производство фенола составляет около 8 млн тонн в год при ежегодном

увеличении мощностей производства на 10–15 %. В России в настоящее время производят около 350 тыс. тонн в год фенола [1]. Среди известных промышленных методов получения фенола наибольшее распространение получил «кумольный» метод совместного синтеза фенола и ацетона. Центральной стадией процесса получения фенола является жидкофазное инициированное окисление изопропилбензола (ИПБ) до гидропероксида. От того, насколько эффективно будет осуществляться эта стадия, в значительной степени зависит экономика всего процесса. Как правило окисление ИПБ проводят в жидкой фазе при температуре 120 °С до конверсии 20–25 % в присутствии инициатора гидропероксида изопропилбензола (ГП ИПБ) [2], при этом селективность образования гидропероксида составляет 85 – 90 %, а средняя скорость накопления ГП ИПБ не превышает 5–7 % масс./ч. В процессе окисления ИПБ имеет место распад ГП ИПБ и образование ряда побочных продуктов таких как диметилфенилкарбинол (ДМФК), ацетофенон (АЦФ), ацетон, метиловый спирт, дальнейшее превращение которых приводит к образованию смолистых веществ [3]. Образование большого количества побочных продуктов окисления, высокая температура проведения процесса, низкая конверсия углеводорода существенно снижает экономическую эффективность всего процесса.

Таблица 1

Влияние температуры и природы инициатора и азотсодержащего катализатора на окисление изопропилбензола

Table 1. **The influence of temperature and kind of initiator and nitrogen-containing catalyst on isopropylbenzene oxidation**

Т, °С	Время реакции, ч	Инициатор/ катализатор	Концентрация ГП ИПБ в продуктах окисления, % масс.	Селективность образования ГП ИПБ, %	Средняя скорость образования ГП ИПБ, % масс./ч
110	3	ГП ИПБ	12,3	93,0	4,10
120	3	ГП ИПБ	20,9	92,0	6,97
130	3	ГП ИПБ	21,9	90,0	7,30
110	3	*N*-ГФИ	37,2	92,0	12,40
110*	3	*N*-ГФИ	35,0	91,7	11,67
120	2,5	*N*-ГФИ	47,9	95,0	19,16
120	2,5	АИБН	24,6	91,0	9,84
120	2,0	4-*Me*-*N*-ГФИ	48,6	94,0	24,30

Примечание: * Повторное использование катализатора *N*-ГФИ без дополнительной его регенерации

Note: * Recycling catalysts (*N*-hydroxyphthalimid) without its additional regeneration

Целью данной работы является интенсификация процесса окисления ИПБ, направленная на повышение скорости окисления и селективности образования ГП ИПБ, что в конечном итоге позволит снизить капитальные и энергетические затраты и тем самым повысить экономическую эффективность процесса. Многочисленные попытки решения указанной выше проблемы с использованием различных каталитических систем не дали положительного результата [4]. И проблема повышения скорости окисления ИПБ при одновременном сохранении высокой селективности образования его гидропероксида до сих пор не решена.

Нами предпринята попытка интенсификации процесса окисления ИПБ с использованием азотсодержащего катализатора. Как видно из табл. 1, использование *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) позволяет повысить скорость окисления углеводорода в 2,5 – 3 раза [5,6]. Показано, что *N*-ГФИ и его 3- и 4-метилзамещенных аналогов (*Me*-*N*-ГФИ) позволяет при сохранении высокой селективности образования ГП ИПБ (90 – 95 % и выше) накопить в течение 2 – 3 часов до 50 % гидропероксида. При этом скорость образования ГП ИПБ достигает 19 – 24 % масс. в час. Повторное использование *N*-ГФИ не приводит к снижению показателей процесса.

Таблица 2

Влияние побочных продуктов на процесс окисления изопропилбензола

Table 2. **The influence of by-products on oxidation process of isopropylbenzene**

Содержание примеси, % масс.	Концентрация примеси, моль/л	Содержание ГП ИПБ в продуктах окисления, % масс.	Селективность образования ГП ИПБ, %	Конверсия ИПБ, %
0	0	47,9	95,0	50,4
Бензойная кислота				
0,5	0,028	19,9	89,7	22,2
1,0	0,071	18,3	87,0	21,0
2,0	0,111	14,0	85,0	16,5
3,0	0,212	10,0	82,0	12,2
Бензальдегид				
0,5	0,050	17,9	86,8	20,6
1,0	0,099	14,0	83,9	16,7
2,0	0,198	9,8	80,5	12,2
3,0	0,297	7,8	79,0	9,8
Ацетофенон				
0,5	0,043	26,0	89,8	29,0
1,0	0,085	22,1	88,5	24,9
2,0	0,171	20,6	85,9	24,0
3,0	0,246	14,9	84,4	17,7
Бензойная кислота + Бензальдегид + Ацетофенон				
1,0	-	30,3	90,0	33,7

Примечание: Температура, °С: 120, содержание *N*-гидроксифталимида 2,7 % масс., время реакции 2,5 ч

Note: Temperature is 120 ºC; the content of *N*-hydroxyphthalimid is 2.7 %; reaction time is 2.5 h

Несмотря на возможность окисления ИПБ в присутствии *N*-ГФИ с селективностью образования гидропероксида более 90 %, вероятность термического распада ГП ИПБ при этом нельзя исключить. В этой связи целесообразно изучить влияние побочных продуктов на процесс окисления ИПБ в присутствии *N*-гидроксифталимида.

Из табл. 2 видно, что во всех случаях наблюдается снижение содержания гидропероксида и конверсии углеводорода. Так, например, при окислении ИПБ в присутствии *N*-ГФИ и общим содержанием побочных продуктов (ацетофенон, бензойная кислота и бензальдегид) 1,0 % масс. селективность образования ГП ИПБ не превышала 90,0 %, а содержание гидропероксида в реакционной массе – 30,3 % масс. Наличие примесей в рециркулируемом ИПБ («техническом») не должно оказывать существенного влияния на характер протекания процесса окисления ИПБ с использованием *N*-ГФИ. Поэтому допустимая концентрация бензойной кислоты и ацетофенона не должна превышать 0,1 моль/л, а бензальдегида не более 0,05 моль/л.

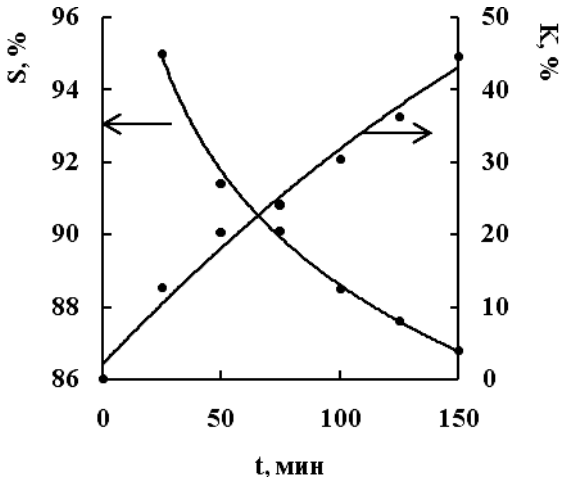


Рис. 1. Зависимость селективности образования ГП ИПБ от конверсии ИПБ при окислении технического углеводорода. Температура 120 °С

Fig. 1. The selectivity dependence of process on conversion of isopropylbenzene at the oxidation of "technical" hydrocarbon. Temperature is 120 °С

На селективность процесса, кроме наличия примесей, влияет и время реакции. Так при окислении «технического» изопропилбензола (рисунок) при температуре 120 °С за 60 минут реакции конверсия ИПБ составляет примерно 22 %, а селективность образования ГП ИПБ – 90,5 %, при дальнейшем увеличении конверсии углеводорода снижается селективность процесса.

В условиях, указанных в табл. 3, был проведен балансовый опыт по окислению «технического» ИПБ, конверсия ИПБ составила 29,5 %, селективность образования ГП ИПБ – 90,8 %.

Таблица 3

Материальный баланс жидкофазного окисления «технического» изопропилбензола

***Table 3.* The material balance of liquid-phase oxidation of "technical" isopropylbenzene**

Компоненты	Молекулярная масса, г/моль	Загружено		Получено	
		г	моль	г	моль
ИПБ	120	96,39	0,80	67,95	0,57
ГП ИПБ	152	3,09	0,02	29,86	0,20
Кислород	32	7,58	0,24	-	-
ДМФК	136	0,50	0,01	2,13	0,02
АЦФ	120	0,03	<<0,01	0,06	<<0,01
Потери	-	-	-	7,59	0,28
Всего	-	107,59	1,07	107,59	1,07

Примечание: Температура 120 ºС, содержание катализатора *N*-ГФИ 2,7 % масс., продолжительность реакции 2,5 ч

Note: temperature is 120 ºС; the content of *N*-hydroxyphthalimid is 2.7 %; reaction time is 2.5 h

Таким образом, доказана возможность интенсификации процесса окисления технического ИПБ с использованием *N*-ГФИ при сохранении высоких показателей селективности образования гидропероксида и конверсии углеводорода. Данное техническое решение может быть легко реализовано на заводах органического синтеза, связанных с получением фенола и ацетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался изопропилбензол марки «х.ч.» (содержание углеводорода 99,0 %), а также «технический» ИПБ, предоставленный ОАО «Казаньоргсинтез», в состав которого входят ИПБ – 96,4 % масс., ГП ИПБ – 3,0 % масс., ДМФК – 0,5 % и АЦФ – 0,03 % масс.

Окисление изопропилбензола проводили кислородом воздуха при атмосферном давлении при постоянном перемешивании на кинетической установке проточно-замкнутого типа. За ходом реакции следили по поглощению кислорода, окисление проводили в кинетическом режиме.

Оксидат анализировали на содержание ГП ИПБ йодометрическим методом, на содержание АЦФ и ДМФК проводился методом газожидкостной хроматографии в Казанском государственном технологическом университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Брагинский О.Б.** Мировая нефтехимическая промышленность. М.: Наука. 2003. 556 с.;
Braginskiy O.B. World petrochemical industry. M.: Nauka. 2003. 556 p. (in Russian).

2. **Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В.** Фенолы. М.: Химия. 1974. 376 с.
Kharlampovich G.D., Churkin Yu.V. Phenols. M.: Khimiya. 1974. 376 p. (in Russian).
3. **Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И.** Совместное получение фенола и ацетона. М.: Гостоптехиздат. 1963. 200 с.
Kruzhalov B.D., Golovanenko B.I. Joint obtaining phenol and acetone. M.: Gostoptekhisdat. 1963. 200 p. (in Russian).
4. **Ларин Л.В., Егорова Е.В., Ананьева Е.А.** // Вестник МИТХТ. 2008. Т.3. № 3. С. 52 – 59;
Larin L.V., Egorova E.V., Ananieva E.A. // Vestnik MITKHT. 2008. V. 3. N 3. P. 52 – 59 (in Russian).
5. **Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Екимова И.Д., Лебедева Н.В., Кошель С.Г., Плахтинский В.В.** // Катализ в промышленности. 2010. № 3. С. 26-29;
Koshel G.N., Smirnova E.V., Kurganova E.A., Ekimova I.D., Lebedeva N.V., Koshel S.G., Plakhtinskiy V.V. // Katalis v promyshlennosti. 2010. N 3. P. 26 – 29 (in Russian).
6. **Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Бычков Б.Н., Кукушкина Н.Д., Кошель С.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010 . Т. 53. Вып. 8. С. 78 – 80;
Smirnova E.V., Kurganova E.A., Koshel G.N., Bychkov B.N. Kukushkina N.D., Koshel S.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 78 – 80 (in Russian).

Кафедра общей и физической химии

УДК 547.546 + 547.822.7 + 547.655.1 + 548.539.26

А.Ю. Медведева*, Ю.М. Атрощенко*, И.В. Шахкельдян*, И.Е. Якунина*, А.Н. Шумский, К.И. Кобраков*****

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 11-R-1,9-ДИНИТРО-13-(2-ОКСОПРОПИЛ)-6,11-ДИАЗАТРИЦИКЛО[7.3.1.0^{2,7}]ТРИДЕКА-2,4,6-ТРИЕН-8-ОНОВ

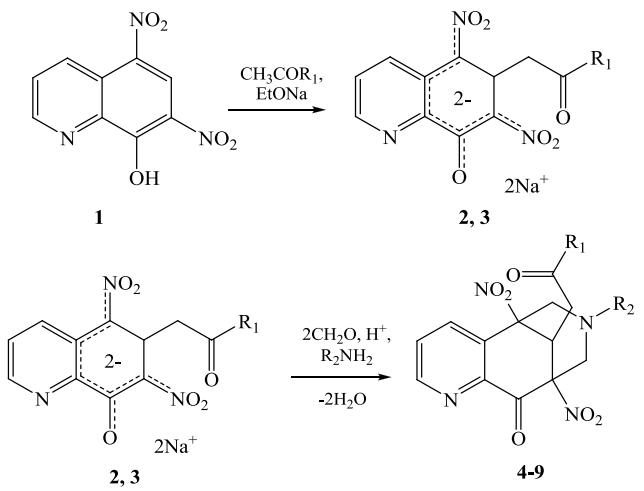
(*Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
**ООО «Исследовательский институт химического разнообразия»,
***Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)
e-mail: reaktiv@tspu.tula.ru

Реакцией Манниха аддуктов Яновского 5,7-динитро-8-оксихинолина синтезирован ряд 11-R-1,9-динитро-13-(2-оксопропил)-6,11-диазатрицикло-[7.3.1.0^{2,7}]-тридека-2,4,6-триен-8-онов. Структура синтезированных соединений доказана методом одно- и двумерной ЯМР спектроскопии.

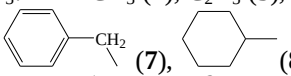
Ключевые слова: аддукты Яновского 5,7-динитро-8-оксихинолина, реакция Манниха, спектроскопия ЯМР

Использование в качестве субстрата в синтезе 3-азабициклических структур 8-оксихинолина представляется перспективным направлением, так как каркас полученных производных является структурным аналогом известного алкалоида цитизина, оказывающего возбуждающее влияние на ганглии вегетативного отдела нервной системы и родственные им образования (хромаффинную ткань надпочечников, каротидные клубочки и д.р.), и применяемого в качестве дыхательного аналептика при рефлекторных остановках дыхания [1, 2]. В этой связи нами предложено использовать в качестве СН-кислоты аддукты 5,7-динитро-8-оксихинолина. Настоящая работа является продолжение исследований, посвященных получению 3-азабицикло[3.3.1]нонанов реакцией Манниха с участием анионных аддуктов динитроаренов [3-5].

При действии на раствор 5,7-динитро-8-оксихинолина в ацетоне этоксидом натрия образуется анионный σ-аддукт Яновского **2**, а в случае ацетофенона - комплекс **3,** которые ранее были выделены в виде кристаллических ярко-оранжевых осадков [6]. Дальнейшее превращение аддуктов **2** и **3** осуществлялось в условиях конденсации по Манниху с формальдегидом и первичными амиинами в водно-этанольном растворе. При подкислении из реакционных растворов выпадают в осадок целевые продукты **4-9** трудно растворимые в толуоле, этаноле, и хорошо растворимые в ацетоне.



R^1= CH_3: R^2 = CH_3 (**4**), C_2H_5 (**5**), C_3H_7 (**6**),



(**7**), (**8**)

R^1= C_6H_5: R^2 = CH_3 (**9**)

Выход соединений **4-9** составил 55-75 %. Строение полученных соединений доказано с помощью спектральных методов: ^{1}H-, ^{13}C- и двумерной корреляционной ЯМР-спектроскопии.

При анализе спектров ЯМР мы исходили из того, что пиперидиновое кольцо находится в конформации *кресла* [7]. В спектре ЯМР ^{1}H соединения **4** (рисунок) в области ароматических протонов наблюдаются три отдельных сигнала: два дублета при δ 8.01 (^2J 7.69 Гц) и 8.82 (^2J 4.01 Гц) м.д. протонов H^3 и H^5, соответственно, и дублет дублетов при δ 7.77 м.д. протона H^4. По двумерному спектру *HSQC* (табл.) могут быть определены связанные с ароматическими протонами прямыми константами J_{CH} сигналы атомов C^5 (δ_C 151.31 м.д.), C^3 (δ_C 136.28 м.д.) и C^4 (δ_C 128.73 м.д.). К четвертичным атомам углерода C^2 и C^7 относятся не имеющие корреляционных пиков в спектре *HSQC* сигналы при δ_C 134.70 и 147.49 м.д., соответственно. Сигналы атома углерода C^2 фиксируются по кросс-пикам в спектре *HMBC* (табл.) H^4/C^2, $H^{12}{}_a/C^2$ и $H^{12}{}_e/C^2$.

Сигнал мостикового протона H^{13} (δ 3.95 м.д.) расщепляется в дублет дублетов (^3J 5.45 и 3.85 Гц) из-за взаимодействия с метиленовыми протонами оксопропильной группы. Последние проявляются в спектре ЯМР ^{1}H в виде двух дублетов при δ 2.89 и 2.61 м.д. (^2J 19.24, ^3J 5.45, 3.85 Гц). Сигналы атомов углерода C^{13} и остатка кетона определяются по соответствующим кросс-пикам в спектре *HSQC:* δ_C 43.92 (C^{13}), 41.20 (C^{14}), 203.65 (C^{15}) и 29.70 (C^{16}) м.д. Отнесение наиболее сильнопольного сигнала к атому углерода метильной группы подтверждается наличием корреляционного пика в спектре *HSQC* с синглетом протонов COMe-группы при δ 1.95 м.д. Аксиальные и экваториальные протоны NCH_2-группы пиперидинового цикла образуют систему из четы-

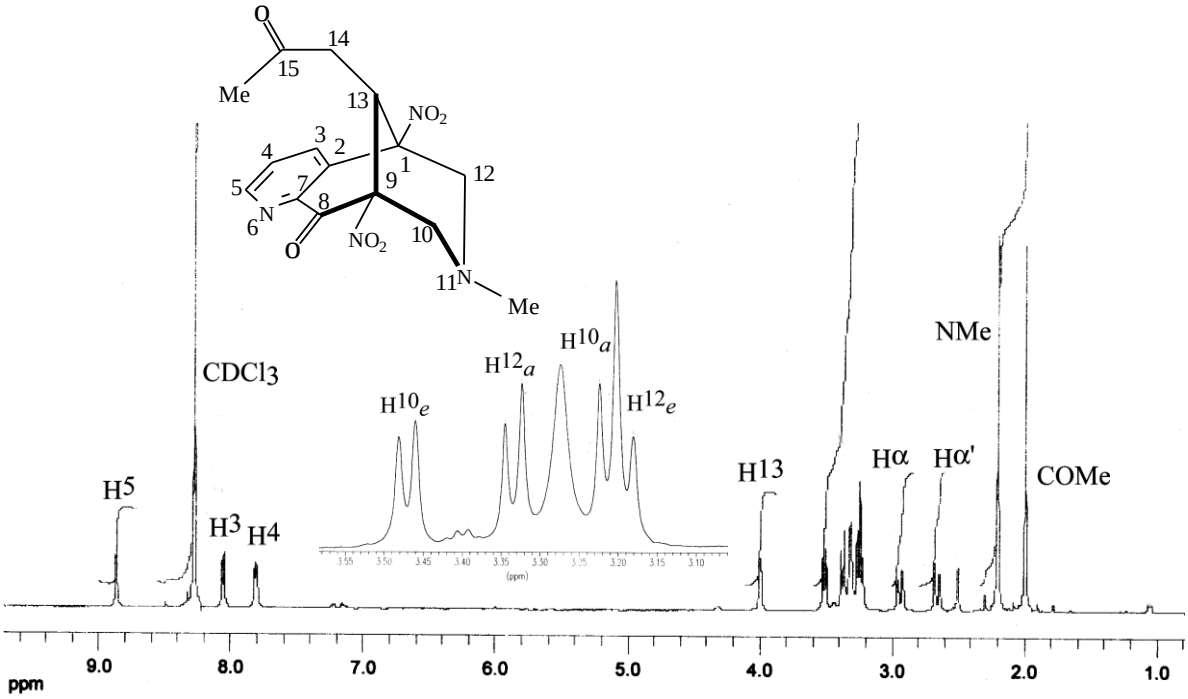


Рис. Спектр ЯМР ^{1}H (500.13 МГц, $CDCl_3$) 11-метил-1,9-динитро-13-оксопропил-6,11-диазатрицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридека-2,4,6-триен-8-она (4)

Fig. ^{1}H NMR spectrum (500.13 MHz, $CDCl_3$) of 11-methyl-1,9-dinitro-13-(2-oxopropyl)-6,11-diazatricyclo[7.3.1.0^{2,7}]trideca-2,4,6-triene-8-one (4)

рех дублетов (^2J 10.9 Гц) при δ 3.47 (H^{10}_e), 3.21 (H^{10}_a) и 3.33 (H^{12}_e), 3.19 (H^{12}_a). Эти протоны дают кросс-пики в спектре *HSQC* с сигналами при δ_C 60.79 и 61.06 м.д., которые, соответственно принадлежат атомам C^{10} и C^{12}. Различить протоны H^{10} и H^{12} помогает ряд корреляционных пиков, наблюдаемых в спектре *HMBC*: H^{10}/C^8, H^{10}/C^9, H^{10}/C^{12} и H^{12}/C^1, H^{12}/C^2, H^{12}/C^{10}.

В спектре ЯМР ^{1}H соединения **4** отдельно фиксируется сигнал протонов NMe-группы (δ 2.16 м.д.), который коррелирует с сигналом при δ_C 44.44 м.д. (C^{16}) в спектре *HSQC*. Протоны заместителя при атоме азота дают кросс-пики $^3J_{CH}$ в спектре *HMBC* с атомами углерода C^{10} и C^{12}. Различить сигналы в спектре 13C при δC 185.67 и 203.65 м.д. (COMe) позволяет наличие в HMBC спектре корреляционных пиков через две связи <u>C</u>OMe/CO<u>Me</u> (табл.).

Таблица

HMBC и HSQC корреляционные пики в спектре соединения 11-метил-1,9-динитро-13-оксопропил-6,11-диазатрицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридека-2,4,6-триен-8-она (4)

Table. **Correlation peaks in the NMBC and HSQC spectrum of compound 11-methyl-1,9-dinitro-13-(2-oxopropyl)-6,11-diazatricyclo[7.3.1.0^{2,7}]trideca-2,4,6-triene-8-one (4)**

№ атома	δ_H, м.д.	δ_C, м.д.	HSQC	HMBC
1	-	90.69	-	-
2	-	134.70	-	-
3	8.01 д	136.28	3	5
4	7.77 д.д	128.73	4	2
5	8.82 д	151.31	5	3
7	-	147.49	-	-
8	-	185.67	-	-
9	-	92.64	-	-
10	3.47 д; 3.21 д	60.79	10	8, 9, 12, NMe
12	3.33 д; 3.19 д	61.06	12	1, 10, NMe, 2
13	3.95 д.д	43.92	13	9, 1
14	2.89 д.д; 2.61 д.д	41.20	14	15, 1, 9, 13
<u>C</u>OMe	-	203.65	-	CO<u>Me</u>
NMe	2.16 с	44.44	NMe	10, 12
CO<u>Me</u>	1.95 с	29.70	CO<u>Me</u>	<u>C</u>OMe

Дополнительным доказательством строения синтезированных соединений являются наличие в ИК спектрах характеристических полос поглощения: $\nu_{as}(NO_2)$ 1550, $\nu_s(NO_2)$ 1338, 1365, ν(C=O) 1700 см$^{-1}$.

Таким образом, в ходе проведенного исследования были получены новые гетероциклические соединения, содержащие 3-азабицикло[3.3.1]нонановый каркас, конденсированный с пиридиновым фрагментом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-300 в ДМСО-d_6 и DRX-500 в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ГМДС. Температуры плавления соединений измеряли на нагревательном столике Boetius. Чистоту и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil UV-254, элюент толуол-ацетон-гептан, 4:1:1 (по объему), детектирование УФ светом или парами йода. Регистрацию ИК спектров производили на спектрометре Specord 75 IR (в таблетках KBr).

Для синтеза 5,7-динитро-8оксихинолина **1** использовался товарный 8-оксихинолин ($T_{пл}$=75-76°C) и литературную методику [8]. $T_{пл}$ = 276-279°C (с разложением).

Общая методика синтеза производных 11,13-дизамещенных 1,9-динитро-6,11-диазатрицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридека-2,4,6-триен-8-она (**4-9**). К раствору 0.005 моль 5,7-динитро-8-оксихинолина в 0.109 моль безводного кетона (пропанона для **4-8** и ацетофенона - **9**) при энергичном перемешивании приливали свежеприготовленный раствор этилата натрия - 0.50 г (0.007 моль) (0.022 моль металлического натрия в 15 мл абсолютного этанола). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при температуре 20-25°C, затем к ней добавляли аминометилирующий раствор, состоящий из 0.016 моль соответствующего гидрохлорида амина или свободного амина и 3 мл 32% формальдегида (0.038 моль), растворенных в 10 мл воды при температуре –5°C. Через 20-30 минут реакционную смесь подкисляли 20%-ным раствором ортофосфорной кислоты до pH 4.0. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили до постоянной массы. Соединения **4-9** кристаллизовали из этанола (контроль по ТСХ).

11-метил-1,9-динитро-13-оксопропил-6, 11-диазатрицикло[7.3.1.0^{2,7}]-тридека-2,4,6-триен-8-он (4). Т. пл. 220°C (с разл.). R_f = 0.51. Выход, %: 63. ИК спектр (табл. KBr, см$^{-1}$): $\nu_{as}(NO_2)$ 1550, $\nu_s(NO_2)$ 1338, 1365, ν(C=O) 1700, 1698, ν(C=C) 1601, ν($CH_{алиф.}$) 2958, 2935, δ($CH_{алиф.}$) 1448, 1438, ν($CN_{аром.}$) 1285. ЯМР ^{1}H спектр (500.13 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д): 8.01 д (1H, H^3, ^3J = 7.69 Гц), 7.77 д.д (1H, H^4, ^3J = 7.69 Гц, ^4J = 4.01 Гц), 8.82 д (1H, H^5, ^3J = 4.01 Гц), 3.95 д.д (1H, H^{13}, ^3J = 5.45 Гц, $^{3'}J$ = 3.85 Гц), 3.19 д (1H, H^{12}_e, ^2J = 10.90 Гц), 3.33 д (1H, H^{12}_a, ^2J = 10.90 Гц), 3.21 д (1H, H^{10}_a, ^2J = 10.90 Гц), 3.47 д (1H, H^2_e, ^2J = 10.90 Гц), 2.89 д.д (1H, H^α, ^2J = 19.24 Гц, ^3J = 5.45 Гц), 2.61 д.д

(1H, $H^{\alpha'}$, ^2J = 19.24 Гц, ^3J = 3.85 Гц), 2.01 с (3H, $COC\underline{H}_3$), 2.16 с (3H, NCH_3). ЯМР ^{13}C спектр (127.67 МГц, $CDCl_3$,δ, м.д.): C^1 (90.69), C^2 (134.70), C^3 (136.28), C^4 (128.73), C^5 (151.31), C^7 (147.49), C^8 (185.67), C^9 (92.64), C^{10} (60.79), C^{12} (61.06), C^{13} (43.92), $CH_2\underline{C}OCH_3$ (203.65), $\underline{C}H_2COCH_3$ (41.20), $CH_2CO\underline{C}H_3$ (29.70), R [NCH_3 (44.44)]. Найдено, %: C 51.73, 51.71; H 4.60, 4.58; N 16.07, 16.08. $C_{15}H_{16}N_4O_6$. Вычислено, %: C 51.72; H 4.60; N 16.09.

11-этил-1,9-динитро-13-оксопропил-6,11-диазатрицикло[7.3.1.0^{2,7}]-тридека-2,4,6-триен-8-он (5). Т. пл. 248-250°C (с разл.). R_f = 0.54. Выход, %: 50. ЯМР ^1H спектр (300.13 МГц, ДМСО - d_6, δ, м.д): 8.07 д (1H, H^3, ^3J = 7.94 Гц), 7.81 д.д (1H, H^4, ^3J = 7.94 Гц, ^4J = 4.88 Гц), 8.87 д (1H, H^5, ^3J = 4.27 Гц), 4.03 д.д (1H, H^{13}, ^3J = 7.11 Гц, $^{3'}J$ = 3.35 Гц), 3.30 д (1H, H^{12}_e, ^2J = 10.37 Гц), 3.45 д (1H, H^{12}_a, ^2J = 10.37 Гц), 3.35 д (1H, H^{10}_a, ^2J = 10.37 Гц), 3.58 д (1H, H^{10}_e, ^2J = 10.37 Гц), 2.95 д.д (1H, H^{α}, ^2J = 18.92 Гц, ^3J = 6.10 Гц), 2.67 д.д (1H, $H^{\alpha'}$, ^2J = 18.92 Гц, ^3J = 3.35 Гц), 2.00 с (3H, $COC\underline{H}_3$), 2.46 к (2H, $NC\underline{H}_2CH_3$, ^3J = 6.71 Гц), 0.71 т (3H, $NCH_2C\underline{H}_3$, ^3J = 6.71 Гц). ЯМР ^{13}C спектр (75.47 МГц, ДМСО-d_6 ,δ, м.д.): C^1 (90.36), C^2 (135.14), C^3 (135.62), C^4 (128.15), C^5 (150.69), C^7 (147.21), C^8 (185.33), C^9 (92.22), C^{10} (58.21), C^{12} (58.01), C^{13} (43.89), $CH_2\underline{C}OCH_3$ (203.26), $\underline{C}H_2COCH_3$ (40.82), $CH_2CO\underline{C}H_3$ (29.19), R [$N\underline{C}H_2CH_3$ (49.48), $NCH_2\underline{C}H_3$ (10.88)]. Найдено, %: C 54.10, 54.11; H 5.00, 5.09; N 15.49, 15.48. $C_{16}H_{18}N_4O_6$. Вычислено, %: C 54.14; H 4.97; N 15.47.

11-пропил-1,9-динитро-13-оксопропил-6,11-диазатрицикло[7.3.1.0^{2,7}]-тридека-2,4,6-триен-8-он (6). Т. пл. 215-217°C (с разл.). R_f = 0.57. Выход, %: 52. ЯМР ^1H спектр (300.13 МГц, ДМСО - d_6, δ, м.д): 8.08 д (1H, H^3, ^3J = 7.94 Гц), 7.81 д.д (1H, H^4, ^3J = 7.94 Гц, ^4J = 4.88 Гц), 8.86 д (1H, H^5, ^3J = 4.27 Гц), 4.03 д.д (1H, H^{13}, ^3J = 5.50 Гц, $^{3'}J$ = 3.66 Гц), 3.29 д (1H, H^{12}_e, ^2J = 10.99 Гц), 3.43 д (1H, H^{12}_a, ^2J = 10.99 Гц), 3.35 д (1H, H^{10}_a, ^2J = 10.38 Гц), 3.58 д (1H, H^{10}_e, ^2J = 10.37 Гц), 2.96 д.д (1H, H^{α}, ^2J = 19.53 Гц, ^3J = 5.50 Гц), 2.68 д.д (1H, $H^{\alpha'}$, ^2J = 19.53 Гц, ^3J = 3.66 Гц), 2.00 с (3H, $COC\underline{H}_3$), 2.36 т (2H, $NC\underline{H}_2CH_2CH_3$, ^3J = 7.32 Гц), 1.09 м (2H, $NCH_2\underline{C}H_2CH_3$), 0.30 т (3H, $NCH_2CH_2C\underline{H}_3$, ^3J = 7.32 Гц). ЯМР ^{13}C спектр (75.47 МГц, ДМСО-d_6 ,δ, м.д.): C^1 (90.38), C^2 (134.19), C^3 (135.73), C^4 (128.06), C^5 (150.63), C^7 (147.31), C^8 (185.31), C^9 (92.19), C^{10} (58.79), C^{12} (58.44), C^{13} (43.93), $CH_2\underline{C}OCH_3$ (203.56), $\underline{C}H_2COCH_3$ (40.78), $CH_2CO\underline{C}H_3$ (29.20), R [$N\underline{C}H_2CH_2CH_3$ (56.65), $NCH_2\underline{C}H_2CH_3$ (18.66), $NCH_2CH_2\underline{C}H_3$ (10.51)]. Найдено, %: C 58.50, 58.51; H 4.40, 4.42; N 13.69, 13.68. $C_{20}H_{18}N_4O_6$. Вычислено, %: C 58.54; H 4.39; N 13.66.

11-бензил-1,9-динитро-13-(2-оксопропил)-6,11-диазотрицикло-[7.3.1.0.^{2,7}]-тридека-2,4,6-триен-8-он (7). Т. пл. 105-107°C. R_f = 0.42. Выход, %: 55. ЯМР ^1H спектр (500.13 МГц, ДМСО - d_6, δ, м.д): 8.94 д.д (1H, H^5, ^3J = 4.6 Гц, ^4J = 1.1Гц), 8.01 д.д (1H, H^3, ^3J = 8.4 Гц, ^4J = 1.3 Гц), 7.82 д.д (1H, H^4, ^3J = 8.2 Гц, ^4J = 4.4 Гц), 7.16 т (2H, $H^{3',5'}$, ^3J = 7.3 Гц), 7.09 т (1H, $H^{4'}$, ^3J = 7.5 Гц), 6.62 д (2H, $H^{2',6'}$, ^3J = 7.3 Гц), 4.06 д.д (1H, H^{13}, ^3J = 6.2 Гц, ^4J = 3.5 Гц), 3.49 д (1H, H^{10}_e, ^2J = 13.7 Гц), 3.44 д (1H, H^{12}_a, ^2J = 11.1 Гц), 3.31 д (1H, H^{10}_a, ^2J = 10.8 Гц), 3.17 д (1H, H^{12}_e, ^2J = 10.8 Гц), 2.99 д.д (1H, H^{α}, ^2J = 19.1 Гц, ^4J = 5.7 Гц), 2.70 д.д (1H, $H^{\alpha'}$, ^2J = 19.1 Гц, ^4J = 3.5 Гц), 3.67 д, 3.61 д (2H, $-C\underline{H}_2-$, ^2J = 13.9 Гц), 1.99 с (3H, $COC\underline{H}_3$). Найдено, %: C 59.44, 59.41; H 4.73, 4.74; N 13.22, 13.23. $C_{21}H_{20}N_4O_6$. Вычислено, %: C 59.43; H 4.75; N 13.20.

11-циклогексил-1,9-динитро-13-(2-оксопропил)-6,11-диазотрицикло-[7.3.1.0.^{2,7}]тридека-2,4,6-триен-8-он (8): Т. пл. 180-182°C. R_f = 0.36. Выход, %: 65. ЯМР ^1H спектр (500.13 МГц, ДМСО - d_6, δ, м.д): 8.84 д.д (1H, H^5, ^3J = 4.4 Гц, ^4J = 1.1 Гц), 8.04 д.д (1H, H^3, ^3J = 8.2 Гц, ^4J = 1.1 Гц), 7.79 д.д (1H, H^4, ^3J = 8.2 Гц, ^4J = 4.4 Гц), 3.99 д.д (1H, H^{13}, ^3J = 6.4 Гц, ^4J = 3.3 Гц), 3.58 д (2H, H^{10}_e, $^{12}_a$, ^2J = 10.6 Гц), 3.53 д (1H, H^{10}_a, ^2J = 10.8 Гц), 3.27 д.д (1H, H^{12}_e, ^2J = 8.2 Гц), 2.88 д.д (1H, H^{α}, ^2J = 19.5 Гц, ^4J = 6.0 Гц), 2.64 д.д (1H, $H^{\alpha'}$, ^2J = 19.5 Гц, ^4J = 3.3 Гц), 1.98 с (3H, $COC\underline{H}_3$), 1.43 ш.м. (4H, $H^{2',6'}$), 0.96 ш.м. (6H, $H^{3',5',4'}$). Найдено, %: C 57.66, 57.67; H 5.82, 5.83; N 13.43, 13.44. $C_{20}H_{24}N_4O_6$. Вычислено, %: C 57.68; H 5.81; N 13.45.

11-метил-1,9-динитро-13-(2-оксо-2-фенилэтил)-6,11-диазатрицикло-[7.3.1.0^{2,7}]тридека-2,4,6-триен-8-он (9). Т. пл. 200-202°C (с разл.). R_f = 0.54. Выход, %: 65. ЯМР ^1H спектр (500.13 МГц, ДМСО - d_6, δ, м.д): 8.09 д (1H, H^3, ^3J = 7.63 Гц), 7.83 д.д (1H, H^4, ^3J = 7.63 Гц, ^4J = 3.85 Гц), 8.85 д (1H, H^5, ^3J = 3.85 Гц), 4.32 д.д (1H, H^{13}, ^3J = 5.40 Гц, $^{3'}J$ = 3.36 Гц), 3.60 д (1H, H^{12}_e, ^2J = 11.03 Гц), 3.45 д (1H, H^{12}_a, ^2J = 11.03 Гц), 3.38 д (1H, H^{10}_a, ^2J = 11.03 Гц), 3.27 д (1H, H^2_e, ^2J = 11.03 Гц), 3.58 д.д (1H, H^{α}, ^2J = 19.04 Гц, ^3J = 5.46 Гц), 3.30 д.д (1H, $H^{\alpha'}$, ^2J = 19.04 Гц, ^3J = 3.74 Гц), 7.83 д (2H_o, COC_6H_5, ^3J = 7.32 Гц), 7.45 т (2$H_м$, COC_6H_5, ^3J = 7.32 Гц), 7.61 т (1$H_п$, COC_6H_5, ^3J = 7.32 Гц), 2.23 с (3H, NCH_3). ЯМР ^{13}C спектр (50.32 МГц, ДМСО-d_6 ,δ, м.д.): C^1 (90.42), C^2 (133.57), C^3 (128.34), C^4 (135.65), C^5 (150.78), C^7 (147.09), C^8 (185.10), C^9 (92.36), C^{10} (60.80), C^{12} (60.56), C^{13} (43.62), $CH_2\underline{C}OC_6H_5$ (194.88), $\underline{C}H_2COC_6H_5$ (36.76), $CH_2CO\underline{C_6}H_5$ (135.29, 132.21, 128.58, 127.98), R

[NCH_3 (43.90)]. Найдено, %: C 58.53, 58.51; H 4.40, 4.38; N 13.67, 13.68. $C_{20}H_{18}N_4O_6$. Вычислено, %: C 58.54; H 4.39; N 13.66.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Al-Hiari Y.M., Al-Mazari I.S., Shakay A.K., Darwish R.M., Abu-Dahab R. //** Molecules. 2007. N 12. P. 1240-1258.
2. **Машковский М.Д.** Лекарственные средства. Минск: Беларусь. 1987. Т. 1. С. 115;
   Mashkovskiy M.D. Drugs. Minsk: Belarus. 1987. V. 1. P. 115 (in Russian).
3. **Якунина И.Е., Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М., Борбулевич О.Я., Нестеров В.В., Копышев М.В., Троицкий Н.А., Ефремов Ю.М., Алифанова Е.Н., Субботин В.А.** // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 2. С. 266-274;
   Yakunina I.E., Shakhkel'dyan I.V., Atroshchenko Yu.M., Borbulevich O.Ya., Nesterov V.V., Kopyshev M.B., Troitskiy N.A., Efremov Yu.A., Alifanova E.N., Subbotin V.A. // Rus. J. Org. Chem. (Engl. Transl.). 2004. V. 40. N 2. P. 239-246.
4. **Атрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В., Леонова О.В., Шумский А.Н., Троицкий Н.А., Якунина И.Е., Щукин А.Н., Ефремов Ю.А.** // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 8. С. 1235-1241;
   Atroshchenko Yu.M., Shakhkel'dyan I.V., Leonova O.V., Shumskiy A.N., Troitskiy N.A., Yakunina I.E., Shchukin A.N., Efremov Yu.A. // Rus. J. Org. Chem. 2005. V. 41. N 8. P. 1212-1218.
5. **Бойкова О.И., Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М., Якунина И.Е., Никишина М.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 3. С. 110-112;
   Boiykova O.I., Shakhkel'dyan I.V., Atroshchenko Yu.M., Yakunina I.E., Nikishina M.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 3. P. 110-112 (in Russian).
6. **Якунина И.Е., Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М., Рыбакова А.С., Троицкий Н.А., Шувалова Е.В.** // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 8. С. 1259-1260;
   Yakunina I.E., Shakhkel'dyan I.V., Atroshchenko Yu.M., Rybakova A.S., Troitskiy N.A., Shuvalova E.V. // Rus. J. Org. Chem. 2005. V. 41. N 8. P. 1238-1239.
7. **Зефиров Н.С., Рогозина С.В.** // Успехи химии. 1973. № 42. С. 423;
   Zefirov N.S. Rogozina S.V. // Uspekhi Khimii. 1973. V. 42, P. 423-441 (in Russian).
8. **Бусев А.И.** Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: МГУ. 1972. С. 31;
   Busev A.I. Synthesis of new organic reagents for inorganic analysis. M.: MGU. 1972. P. 31 (in Russian).

УДК 541.127:581.192

В.М. Мисин*, Н.Н. Сажина*, Е.И. Короткова, Е.В. Дорожко**, О.А. Воронова**, Т.А. Короткова****

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ И ИХ АКТИВНОСТИ В СОКАХ НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

(*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
**Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: eikor@mail.ru

Проведен сравнительный количественный анализ суммарного содержания антиоксидантов и их активности по отношению к процессу электровосстановления кислорода в соках некоторых лекарственных растений двумя методами: амперометрическим и вольтамперометрическим. Показана высокая корреляция результатов (r=0,96).

Ключевые слова: антиоксидантная активность, амперометрия, вольтамперометрия, лекарственные растения

В настоящее время разработано множество различных методов определения содержания антиоксидантов (АО) в пищевых продуктах, биологически активных добавках, лекарственных препаратах, биологических жидкостях и других системах, а также их активности в отношении ряда свободных радикалов [1-3]. Однако зачастую сравнивать данные результаты, полученные разными методами, не представляется возможным, поскольку методы основаны на различных принципах измерения, модельных системах, имеют разную размерность показателя антиоксидантной активности (АОА). В таких случаях сравнивать численные значения нецелесообразно, но можно провести корреляцию между результатами, полученными разными методами.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ содержания антиоксидантов и их активности по отношению к кислороду и его активным радикалам в соках некоторых лекарственных растений двумя электрохимическими методами: амперометрическим и вольтамперометрическим.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов использовались соки, выжатые из листьев или стеблей таких лекарственных растений, как Каллизия душистая или «Золотой ус» (Callisia fragrans), Рео покрывальчатое (Rhoeo spatacea), Дихоризандра душистая (Dichorisandra fragrans), Каланхоэ Блоссфельда (Kalanchoe blossfeldiana), Каланхоэ перистое (Kalanchoe pinnatum) и Каланхоэ Дегремона (Kalanchoe daigremontiana) (образцы предоставлены Российским Университетом дружбы народов (РУДН). Для сохранения их свойств они находились в морозильной камере при температуре -12°С и при измерениях размораживались до комнатной температуры. В обоих методах перед введением в измерительную ячейку исходные соки разбавлялись дистиллированной водой в 100 раз.

Определение суммарного содержания антиоксидантов в соках растений амперометрическим методом

В настоящей работе использовали оперативный амперометрический способ определения суммарного содержания антиоксидантов (АО) в исследуемых образцах, который реализован в приборе «Цвет Яуза-01-АА» разработки НПО «Химавтоматика» [4]. Сущность данного способа заключается в измерении электрического тока, возникающего при окислении исследуемого вещества (или смеси веществ) на поверхности рабочего электрода при определенном потенциале. При выбранном потенциале происходит окисление групп -ОН природных антиоксидантов фенольного типа и флавоноидов. Электрохимическое окисление может быть использовано, по предположению авторов [5, 6], как модельное при измерении активности поглощения свободных радикалов в соответствии со следующими уравнениями:

$$\text{R-OH} \rightarrow \text{R-O}^{\cdot} + e + H^{+}$$

(окисление при максимальном потенциале) (1)

$$\text{R-OH} \rightarrow \text{R-O}^{\cdot} + H^{\cdot}$$

(улавливание свободным радикалом) (2)

Обе реакции включают разрыв одной и той же связи О-Н. В этом случае, способность к захвату свободных радикалов флавоноидами или другими полифенолами может измеряться величиной окисляемости этих соединений на рабочем электроде амперометрического детектора [5, 6]. Амперометрическая установка представляет собой электрохимическую ячейку со стеклоуглеродным анодом и катодом из нержавеющей стали, к которым приложена разность потенциалов 1,3 V [4]. Анализируемая проба с помощью шестиходового крана-дозатора вводится в элюент (0.01М раствор ортофосфорной кислоты), прокачиваемый насосом через электрохимическую ячейку. При прохождении пробы через ячейку регистрируется ток электрохимического окисления АО, развертка которого во времени выводится на монитор компьютера. Полученный сигнал (площадь под кривой тока) сравнивается с сигналом индивидуального антиоксиданта – образца сравнения (кверцетина) с известной концентрацией, измеренным в тех же условиях. Погрешность измерения содержания АО (СКО - среднеквадратичное отклонение нескольких идентичных показаний прибора) составляет не более 5% [4]. Метод не требует использования модельной химической реакции. Время измерения составляет 10 - 15 мин при наличии градуировки.

Вольтамперометрический метод определения активности антиоксидантов по отношению к кислороду и его радикалам

Данный метод заключается в том, что в качестве модельной реакции, лежащей в основе методики, предлагается использовать процесс электровосстановления кислорода (ЭВ O_2), идущий по механизму, аналогичному восстановлению кислорода в клетках организма человека и животных, тканях растений и являющийся основным окислительным процессом во многих объектах искусственного и природного происхождения [7, 8]. Реакция электровосстановления кислорода на индикаторном ртутно-пленочном электроде (РПЭ) идет в несколько стадий с генерацией на поверхности электрода активных форм кислорода:

$$O_2 + e^- \rightleftarrows O_2^{\cdot -} \quad (3)$$

$$O_2^{\cdot -} + H^+ \rightleftarrows HO_2^{\cdot} \quad (4)$$

$$HO_2^{\cdot} + H^+ + e^- \rightleftarrows H_2O_2 \quad (5)$$

В качестве критерия антиоксидантной активности исследуемых объектов использовался кинетический критерий K, который отражает количество кислорода и активных кислородных радикалов, прореагировавших с АО (или смесью АО) во времени, мкмоль/л·мин [9]:

$$K = \frac{C_0}{t}\left(1 - \frac{I}{I_0}\right),$$

где I, I_0 – токи ЭВ O_2, соответственно, в присутствии и в отсутствие АО в растворе, C_0 – исходная концентрация кислорода в растворе (мкмоль/л), t – время экспозиции рабочего электрода при постоянном потенциале предельного тока кислорода, характеризующее протекание реакции взаимодействия АО с активными кислородными радикалами.

Вольтамперометрический метод исследования отличается хорошей чувствительностью и является достаточно простым и дешевым, а также позволяет определить суммарную активность ан-

тиоксидантов по отношению к активным кислородным радикалам. В качестве фонового электролита использовался фосфатный буферный раствор (pH 6.86) с известной исходной концентрацией молекулярного кислорода. Максимальное среднеквадратичное отклонение *Sr* от среднего значения для всех исследованных образцов составило около 23% при *n*=5 (число параллельных определений).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения суммарного содержания АО в образцах методом амперометрии и их активности методом вольтамперометрии в соках исследуемых растений, полученные вышеописанными методами, представлены в таблице.

Таблица

Содержание антиоксидантов в образцах соков исследуемых растений и их антиоксидантные активности, (p=0.95 n=5)

Table. **Concentration of antioxidants in saps of plants under study and its antioxidant activity, (p=0.95 n=5)**

№ пробы	Название растения	Содержание антиоксидантов, мг/л	Кинетический критерий *K*, мкмоль/л·мин
0	Сок из листьев Callisia fragrans (Каллизия душистая или «Золотой ус»)	63,60 ± 0.03	0,72 ± 0.06
1	Сок из боковых стеблей (диаметр 4-5мм) Callisia fragrans («Золотой ус»)	279,60 ± 0.02	1,81 ± 0.05
2	Сок из листьев Rhoeo spatacea (Рео покрывальчатое)	461,20 ± 0.02	2,45 ± 0.07
3	Сок из листьев Callisia fragrans («Золотой ус»)	73,20 ± 0.01	0,83 ± 0.05
4	Сок из стеблей (диаметр 1,2мм) Callisia fragrans («Золотой ус»)	119,30 ± 0.02	1,23 ± 0.08
5	Сок из деток Kalanchoe blossfeldiana (Каланхоэ Блоссфельда)	251,30 ± 0.01	1,78 ± 0.04
6	Сок из стебля (диаметр 6мм) Dichorisandra fragrans (Дихоризандра душистая)	38,41 ± 0.02	0,52 ± 0.06
7	Сок из листьев Dichorisandra fragrans (Дихоризандра душистая)	179,10 ± 0.01	0,77 ± 0.05
8	Сок из листьев Kalanchoe pinnatum (Каланхоэ перистое)	201,50 ± 0.03	1,99 ± 0.06
9	Сок из листьев с деткам Kalanchoe daigremontiana (Каланхоэ Дегремона)	742,40 ± 0.02	4,12 ± 0.07
10	Сок из стебля (диаметр 5мм) Kalanchoe daigremontiana (Каланхоэ Дегремона)	142,50 ± 0.02	1,47 ± 0.07
11	Сок из травы Callisia fragrans («Золотой ус») + спирт этиловый до конц.20%	70,20 ± 0.01	0,88 ± 0.08

Из табл. видно, что наибольшие значения содержания АО и активности имеют соки из листьев и деток Каланхоэ, особенно Каланхоэ Дайгремона (740 мг/л и 4,1 мкмоль/л·мин, соответственно) и сок из листьев Рео покрывальчатого (461 мг/л и 2,4 мкмоль/л·мин). Для «Золотого уса» содержание АО и антиоксидантная активность наибольшие в боковых толстых стеблях (280 мг/л и 1,8 мкмоль/л·мин). Наименьшие значения содержания АО и антиоксидантной активности показали соки из листьев «Золотого уса» и стеблей Дихоризандры душистой.

На рис. 1 и 2 приведены характерные вольтамперограммы тока ЭВ O_2 в присутствии исследуемых образцов.

Для проб № 1, 2, 4, 5, 8, 9 и 10 максимум кривой тока ЭВ O_2 в присутствии образца смещен в положительную область относительно максимума фонового тока ЭВ O_2, подобно рис. 1.

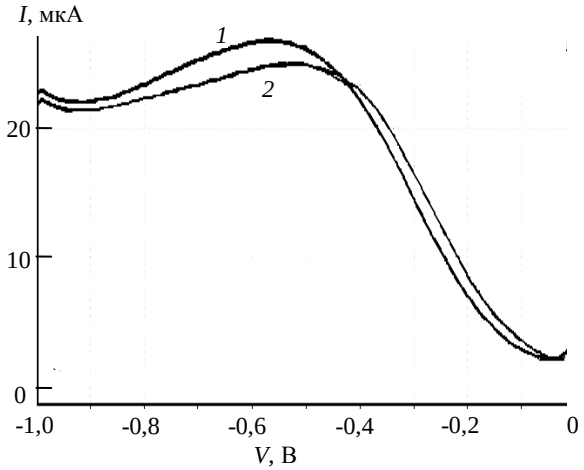


Рис.1. Вольтамперограммы тока ЭВ O_2 на РПЭ в фосфатном буфере(0.025М, pH 6.86) в отсутствие (1) и присутствии образца № 9 при *t*=5 мин (2)

Fig.1. Voltammograms of the ER O_2 current in phosphate buffer (0.025M, pH 6.86) on the MFE. without (1) and with sample №9 at *t*=5 min (2)

Это смещение достигает 100 мВ, для проб № 2, 5, 8, 9 и 10. Для остальных образцов смещение максимума тока значительно меньше.

Подобное поведение образцов объясняется их преимущественной антирадикальной активностью по отношению к активным кислородным радикалам. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [10, 11], из которых известно, что антирадикальная активность сока «Золотого уса» обусловлена, главным образом, присутствием в нем кумаринов, флавоноидов, фенолокислот и аскорбиновой кислоты. Особенно это характерно для соков из боковых стеблей растения (пробы 2 и 4), где «работают» классические АО по механизму с последующими химическими реакциями взаимодействия АО с активными кислородными радикалами.

Для всех проб соков Каланхоэ получено достаточно высокое содержание АО и их активность, особенно для листьев Каланхоэ Дегремона с детками (проба 9) с преимущественным антирадикальным механизмом их взаимодействия с активными кислородными радикалами. Это и не случайно, так как, согласно литературе [10], Каланхоэ содержит такие классические активные АО, как флавоноиды (8% от сухой массы): кверцетин, свободный кемпферол, флавоноидный гликозид, а также глицин, аскорбиновую кислоту и другие АО. Каланхоэ богат также полисахаридами (1,2% от сухой массы), органическими кислотами (яблочная, лимонная, молочная и щавелевая), присутствуют также стерины, производные холестерина и метиловые эфиры.

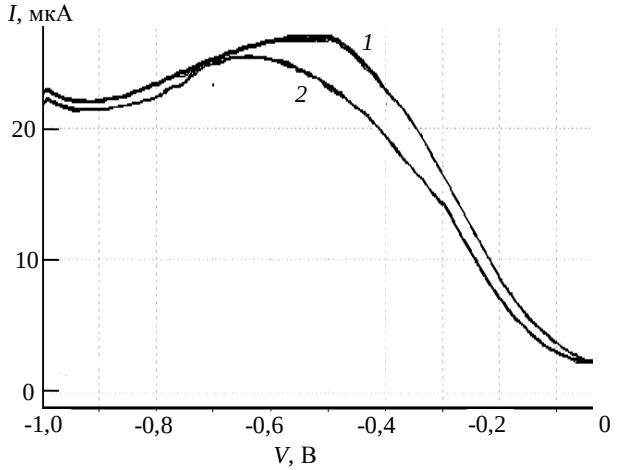


Рис.2. Вольтамперограммы тока ЭВ O_2 на РПЭ в фосфатном буфере(0.025М, pH 6.86) в отсутствии (1) и присутствии образца № 3 при *t*=5 мин (2)

Fig.2. Voltammograms of the ER O_2 current in phosphate buffer (0.025M, pH 6.86) on the MFE. without (1) and with sample № 3 at *t*=5 min (2)

Для образцов № 0, 3, 6 и 11 наблюдается сдвиг максимума тока ЭВ O_2 в отрицательную область, согласно рис. 2. Полученные данные свидетельствуют о преобладающем механизме взаимодействия антиоксидантов с молекулярным кислородом, видимо, за счет преобладания аминокислот [11].

По полученным данным построена корреляционная зависимость между значением суммарного содержания АО в образцах соков исследуемых растений (метод амперометрии) и их антиоксидантной активностью (метод вольтамперометрии), представленная на рис. 3. Как видно из рис. 3, результаты демонстрируют высокую корреляцию результатов (r=0,96) между сопоставляемыми методами. Рост суммарного содержания АО примерно в 1,5 раза превышает рост кинетического критерия, как показателя активности к кислороду и его радикалам, содержащимся в растениях АО.

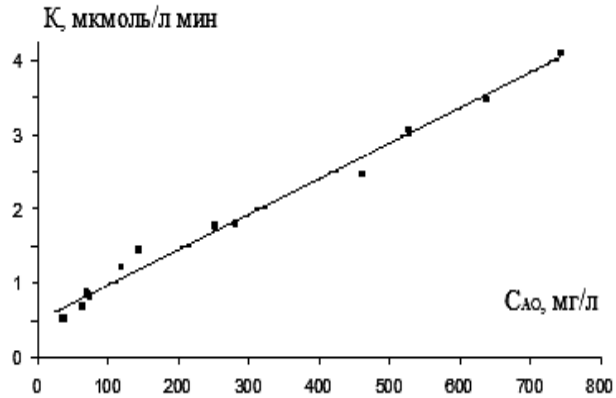


Рис. 3. Корреляционная зависимость между содержанием антиоксидантов в образцах (амперометрический метод) и их активностью (вольтамперометрический метод), (r = 0,96)

Fig.3. Correlation between concentration of antioxidants (amperometric method) and antioxidant activity (voltammetry method), (r = 0,96)

ВЫВОДЫ

В настоящей работе проведены измерения суммарного содержания и активности АО по отношению к кислороду и его радикалам в соках некоторых популярных лекарственных растений двумя методами: амперометрическим и вольтамперометрическим. Проведен сравнительный количественный анализ результатов измерений и показана их высокая корреляция (r=0,96). Предложены преимущественные механизмы взаимодействия антиоксидантов с кислородом и его активными радикалами.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 14.740.11.1369) и гранта РФФИ (10-08-00306-а)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бурлакова Е.Б.** Исследования синтетических и природных антиоксидантов in vitro и in vivo. М.: Наука. 1992. 110 с.;
Burlakova E.B. Investigations of synthetic and natural antioxidants in vitro and in vivo. M.: Nauka. 1992.110. p. (in Russian).
2. **Владимиров Ю.А., Арчаков А.И.** Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. М.: Наука. 1972. 252. с.;
Vladimirov Yu.A., Archakov A.I. Lipid peroxidation in biological membranes. M.: Nauka. 1972. 252. p. (in Rus-sian).
3. **Roginsky V., Lissi E.A.** // Food Chem. 2005. V.92. P. 235-254.
4. **Яшин А.Я.** // Рос. хим. журнал. 2008. Т. LII. Вып. № 2. С. 130-135;
Yashin A.Ya. // Ross. Khim. Zhurnal. 2008. V. LII. N 2. P. 130-135 (in Russian).
5. **Peyrat – Maillard M.N., Bonnely S., Berset C.** // Talanta. 2000. V. 51. N 4. P. 709-716.
6. **Van Acker S.A.B.E., Van den Berg D.J., Tromp M.N. J.L., Griffioen D.H., Van Bennekom W.P., Van der Vijgh W.J.F., Bast A.** // Free Radical Biol. Med. 1996. V. 20. N 3. P. 331-336.
7. **Короткова Е.И., Карбаинов Ю.А., Аврамчик О.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 3. С.110-112;
Korotkova E.I., Karbainov Yu.A., Avramchik O.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 3. P. 110-112 (in Russian).
8. **Korotkova E.I., Karbainov Y.A., Avramchik O.A. //** Anal. Bioanal. Chem. 2003. V.375. N 3. P.465-468.
9. **Липских О.И., Короткова Е.И., Бакибаев А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 48-50;
Lipskikh O.I., Korotkova E.I., Bakibaev A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 5. P. 48-50 (in Russian).
10. **Оленников Д.Н., Зилфикаров И.Н., Торопова А.А., Ибрагимов Т.А.** // Химия растительного сырья. 2008. Вып. № 4. С. 95-100;
Olennikov D.N., Zilfikarov I.N., Toropova A.A., Ibragimov T.A. // Khimiya rastitel'nogo syryaa. 2008. N 4. P. 95-100 (in Russian).
11. **Черненко Т.В., Ульченко Н.Т., Глушенкова А.И., Реджепов А.** // Химия природных соединений. 2007. № 3. С. 212-213;
Chernenko T.V., Ulchenko H.T., Glushenkov A.I., Redzhepov A. // Khimiya. Prirodnykh Soedineniy. 2007. N 3. P. 212-213 (in Russian).

Кафедра физической и аналитической химии

УДК 661.185.224:548.545:532.785

Ф.Ф. Чаусов

ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРУЕМЫХ ПРИМЕСЕЙ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ИЗ СИЛЬНО ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

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

Рост кристаллов малорастворимых солей из сильно пересыщенных растворов в присутствии адсорбируемых примесей описан моделью протекания по узлам на квадратной двумерной решетке. Это позволяет дать количественную оценку критической степени покрытия поверхности, при которой скорость кристаллизации скачкообразно снижается.

Ключевые слова: рост кристаллов, растворная кристаллизация, влияние примесей, перколяция, критическая степень покрытия

В работе [1] автором предложена модель влияния адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из растворов, справедливая для случая малого пересыщения раствора σ. Предложенная модель позволяет описать влияние адсорбируемых примесей, в частности, органофосфоновых кислот, их солей и комплексов с металлами на кристаллизацию малорастворимых солей. Эта проблема является актуальной для анализа и оптимизации технологических процессов противонакипной обработки воды в химической промышленности и отраслях топливно-энергетического комплекса [2 – 5]. На основе предложенной модели автором разработан технологический процесс предотвращения солеотложений в технологическом оборудовании [6, 7], который признан изобретением и защищен патентом [8].

Однако модель [1] справедлива лишь при значениях пересыщения σ, отвечающих условию

$$\sigma >> \delta\nu_m / a k_B T,$$

где δ – поверхностная энергия ступени роста, Дж/м^2, ν_m – объем структурной единицы кристалла, м^3, a – период кристаллической решетки, м, k_B – константа Больцмана, Дж/К, T – абсолютная температура, К. Для примера укажем, что в случае кристаллизации карбоната кальция $CaCO_3$ в виде кальцита (группа симметрии $\bar{3}m$) при T=300 К (по литературным данным, $\delta = 8\cdot10^{-2}$ Дж/м^2 [9], $\nu_m = 6{,}13\cdot10^{-29}$ м^3, a=6,37·10^{-10} м [10]) расчет дает $\delta\nu_m/ak_BT \approx 1{,}86$. Вместе с тем, существует практическая потребность защиты технологического оборудования от обрастания кристаллами малорастворимых солей при контакте с растворами, имеющими значения σ порядка единиц, десятков и сотен.

В этом случае модель [1] становится неприменимой, так как в этом случае ступень роста нельзя рассматривать как плавную кривую с радиусом изгиба $r>>a$; при значительных значениях пересыщения ступень приобретает форму ломаной, отрезки которой следуют по границам ячеек кристаллической решетки (по низкоиндексным кристаллографическим направлениям). Полигональная форма ступеней роста кристаллов малорастворимых солей экспериментально подтверждена в целом ряде работ [11 – 13].

В настоящей статье рассматривается модель влияния адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из сильно пересыщенных растворов.

Рассмотрим движение ступени роста по атомно-гладкой грани растущего кристалла с позиций микроскопической структуры кристаллической решетки. Ступень продвигается, присоединяя к себе все новые ячейки кристаллической решетки, застраиваемые кристаллизующимся веществом. Введем предположение, что ячейки кристаллической решетки застраиваются кристаллическим веществом только полностью либо не застраиваются вовсе, так как не полностью застроенные ячейки не образуют кристаллической структуры вещества и поэтому такая неполная застройка не может рассматриваться как завершенная стадия процесса кристаллизации. Поэтому будем считать, что продвижение ступени роста происходит путем последовательного присоединения к ней застраиваемых ячеек кристаллической решетки.

Границы ячеек кристаллической решетки определяются следами ячеек решетки Браве, которые имеют форму параллелограмма и плотно

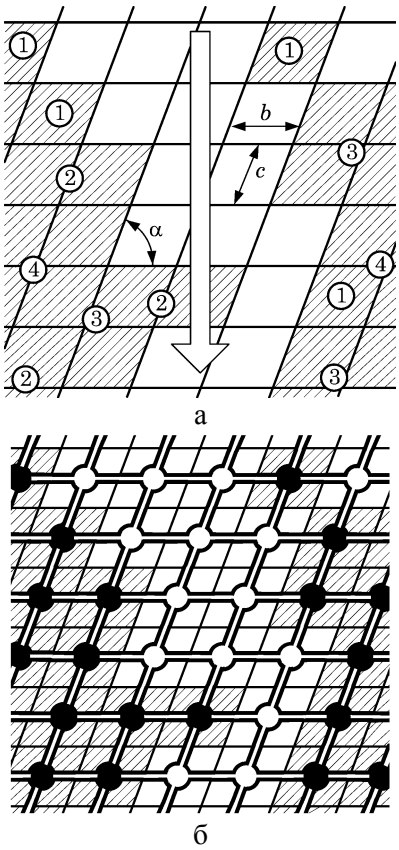


Рис. 1. Модель движения ступени роста по грани кристалла, усеянной адсорбированными частицами примеси (а). Направление движения ступени роста показано стрелкой. Кружками обозначены адсорбированные частицы примеси. Цифры показывают число ячеек кристаллической решетки, блокируемых каждой частицей. Блокированные ячейки выделены штриховкой. Геометрически эквивалентная задача протекания по узлам на двумерной квадратной решетке (б). Свободным (не заштрихованным) ячейкам соответствуют проницаемые узлы (обозначены белыми кружками), блокированным (заштрихованным) ячейкам – непроницаемые узлы (обозначены черными кружками), а границе с соседней ячейкой – связь с соседним узлом (двойная линия).

Fig. 1. Model of the growth step motion on the crystal face, dotted with absorbed particles of impurities (a). The direction of the growth step motion is shown by the arrow. Circles denote adsorbed particle impurities. The numbers show the number of cells of the crystal lattice, which are blocked by each particle. Blocked cells are hatched. Geometrically equivalent task for percolation through points on a square two-dimensional lattice (б). Free (not hatched) cells correspond to the permeable points (marked with white circles), while blocked (hatched) cells to impermeable points (marked by black circles), and the border with neighboring cells is connection with a neighboring point (double line)

покрывают грань (строго говоря, ростовая единица не всегда эквивалентна ячейке кристаллической решетки; далее для краткости будем говорить просто о «ячейках», а при необходимости делать соответствующие оговорки). Для определенности, притом не умаляя общности, рассмотрим грань (100) триклинного кристалла с периодами идентичности кристаллической решетки a, b, c и углами между векторами трансляций α, β, γ. В

этом случае следы ячеек на грани (100) будут иметь форму параллелограммов со сторонами b и c (м) и углом при основании α (рис. 1).

Предположим, что площадка, занимаемая частицей примеси, имеет форму круга с радиусом ρ (м). Каждая частица занимает на поверхности площадь $f=\pi\rho^2$, а число частиц на единицу площади поверхности (поверхностная концентрация примеси) составляет λ ($м^{-2}$), таким образом, доля площади поверхности, покрытая частицами примеси (степень покрытия) составит $\Theta=\lambda f$. Будем считать, что положения частиц случайны и взаимно независимы. Это предположение может быть справедливым только при не слишком больших величинах Θ. Согласно экспериментальным данным [14, 15], кристаллизация полностью прекращается уже при Θ~0,1, а адсорбция примеси на грани кристалла в этом случае описывается уравнением Генри $\lambda=K_AC$, где K_A – константа адсорбции, м (принятые допущения оправданы тем, что как некруглая форма частиц, так и неравномерная плотность распределения частиц в пределах каждой ячейки могут привести лишь к появлению поправочного коэффициента в конечных результатах).

Каждая отдельно рассматриваемая ячейка либо свободна для встраивания в ступень роста (неблокированная ячейка), либо частично занята частицей примеси, вследствие чего застраивание такой ячейки невозможно (блокированная ячейка). Если радиус частицы примеси ρ мал по сравнению с размерами ячейки b и c, то каждая частица может блокировать либо одну, либо две, либо три, либо четыре ячейки, но не более. Продвижение ступени роста по грани кристалла осуществляется за счет застраивания неблокированных ячеек, примыкающих с движущейся ступени роста. Застраивание ячейки, которая находится в положении «1/2 кристалла», не приводит к увеличению поверхности кристалла. При застраивании же ячейки, примыкающей к ступени роста, но не находящейся в положении «1/2 кристалла», поверхность увеличивается на площадь двух граней ячейки, непараллельных плоскостям грани и ступени, что составляет $\Delta s = 2ac\sin\beta$, где a, c и β – соответствующие параметры кристаллической решетки. Дополнительная работа по увеличению площади межфазной границы, которую необходимо совершить при перемещении одной структурной единицы вещества из раствора в кристалл, то есть приращение химического потенциала вещества в кристалле, обусловленное повышением шероховатости поверхности, составит

$$\Delta\mu' = \delta\Delta s/n = 2\delta ac\sin\beta/n, \qquad (1)$$

где n – число структурных элементов кристалла в элементарной ячейке. Поэтому для возможности роста кристалла необходимо повысить пересыщение раствора до величины σ', которая составляет

$$\sigma' = \exp\left(\Delta\mu'/k_BT\right) = \exp\left(2\delta ac\sin\beta/nk_BT\right). \qquad (2)$$

Величина этого дополнительного пересыщения определяется структурой кристалла, поверхностной энергией границы кристалл – раствор и температурой. Для примера укажем, что для кристаллизации кальцита при T=300 К расчет по формуле (2) приводит к значению σ'~50.

Таким образом, рассматриваемый механизм кристаллизации реализуется в случае, когда относительное пересыщение раствора имеет порядок 10, а параллельное движение ступеней роста оказывается невозможным из-за наличия на грани растущего кристалла частиц примеси. Однако для роста кристалла по рассматриваемому механизму необходимо, чтобы на растущей грани оставалось достаточное количество неблокированных ячеек для беспрепятственного движения ступени роста по грани кристалла.

Задача о возможности послойного роста кристалла в присутствии адсорбированных частиц примеси геометрически эквивалентна задаче протекания по узлам на двумерной квадратной решетке [16], причем каждой ячейке соответствует узел решетки, а каждой границе с соседней ячейкой – связь с соседним узлом (рис 1, б). Протекание возможно, если относительная доля неблокированных ячеек x удовлетворяет условию $x>x_C$, где x_C – критическое значение x. В рассматриваемом случае протекания по узлам двумерной квадратной решетки [16] $x_C \approx 0{,}592$.

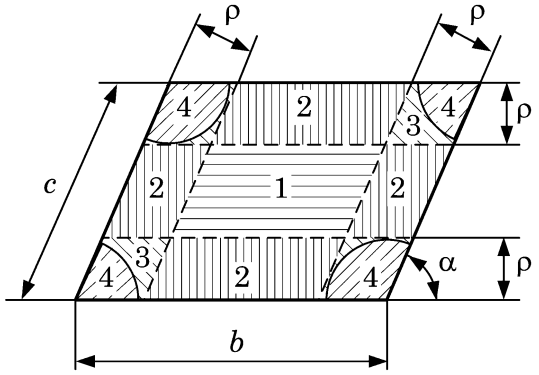


Рис. 2. Разбиение параллелограмма (следа ячейки решетки Браве на грани кристалла) на участки, соответствующие различным случаям положения проекции центра адсорбированной частицы ингибитора на грань кристалла

Fig. 2. Subdividing parallelogram trace of Bravais lattice cell on the crystal face into sections, corresponding to different cases of the adsorbed inhibitor particles center projection on the crystal face

Найдем относительную долю неблокированных ячеек x как функцию степени покрытия

поверхности Θ. Адсорбция частицы примеси на грани растущего кристалла всегда влечет за собой один и только один из четырех возможных исходов: частица блокирует ровно одну ячейку, или ровно две ячейки, или ровно три ячейки, или ровно четыре ячейки; иначе говоря, каждая частица примеси блокирует ровно z ячеек, где $z \in [1,4]$. В соответствии со сказанным выше, след ячейки решетки Браве, имеющий форму параллелограмма, может быть разбит на участки (помеченные различной штриховкой и цифрами от 1 до 4) следующим образом: если центр частицы примеси принадлежит участку, помеченному буквой z, то частица блокирует ровно z ячеек кристаллической решетки (рис. 2).

Эти четыре различных варианта расположения адсорбированной частицы примеси относительно границ ячейки образуют полное множество событий при адсорбции частицы примеси на грани кристалла. Их суммарная вероятность равна единице. Вероятность же каждого события p_z, в предположении о равномерном распределении частиц по поверхности, пропорциональна суммарной площади s_z участков параллелограмма, помеченных буквой z, и из условия нормировки суммарной вероятности на единицу равна

$$p_z = s_z / s_{\square}\ , \qquad (3)$$

где $s_{\square} = bc\sin\alpha$ – площадь параллелограмма. Пользуясь простейшим построением (рис. 2) и сведениями из элементарной геометрии, вычислим величины s_z:

$$\begin{aligned} &s_1 = bc\sin\alpha - 2b\rho - 2c\rho + 4\rho^2/\sin\alpha\ ; \\ &s_2 = 2b\rho + 2c\rho - 8\rho^2/\sin\alpha; \\ &s_3 = 4\rho^2/\sin\alpha - \pi\rho^2; \quad s_4 = \pi\rho^2. \end{aligned} \qquad (4)$$

Среднее число ячеек Z, блокируемых одной адсорбированной частицей примеси, может быть найдено по формуле математического ожидания случайной величины

$$Z = \sum z p_z = \sum z s_z / s_{\square}\ . \qquad (5)$$

Подставляя в выражение (5) значения s_z из формул (4), получим:

$$Z = 1 + \left(2b\rho + 2c\rho + \pi\rho^2\right)/bc\sin\alpha\ . \qquad (6)$$

Среднее число частиц примеси на площади, равной следу одной ячейки, составит $\lambda s_{\square}$. При изменении λ на величину $d\lambda$ относительная доля проницаемых ячеек x изменится на величину

$$dx = -xZs_{\square}\, d\lambda \qquad (7)$$

(множитель x в правой части уравнения (7) обусловлен тем, что относительная доля неблокированных ячеек x уменьшится только в случае попадания частицы на неблокированную часть поверхности кристалла; в противном случае величина x не изменится). Интегрирование уравнения (7) с начальным условием x=1 при λ=0 приводит к результату

$$x = \exp\left(-Z\lambda s_{\square}\right), \qquad (8)$$

или, с учетом (6),

$$x = \exp\left[-\lambda\left(bc\sin\alpha + 2b\rho + 2c\rho + \pi\rho^2\right)\right]. \qquad (9)$$

Искомая зависимость x от величины $\Theta = \lambda\pi\rho^2$ дается следующим выражением:

$$x = \exp\left\{-\Theta\left[1 + \left(bc\sin\alpha + 2b\rho + 2c\rho\right)/\pi\rho^2\right]\right\}. \qquad (10)$$

Приравнивая $x = x_C$ и разрешая уравнение (10) относительно Θ, получим выражение для критической степени покрытия $\Theta_{C,(100)}$ грани (100) триклинного кристалла:

$$\Theta_{C,(100)} = -\ln x_C \Big/ \left[1 + \left(bc\sin\alpha + 2b\rho + 2c\rho\right)/\pi\rho^2\right]. \qquad (11)$$

Формулы для критической степени заполнения других граней и кристаллов других сингоний, выводимые аналогично, приведены в табл. 1.

Полное прекращение роста кристалла теоретически будет достигнуто при значении, соответствующем максимальному значению $\Theta_{C,\ (hkl)}$ для всех граней кристалла:

$$\Theta_C = \max_{h,k,l} \Theta_{C,(hkl)}, \qquad (12)$$

где h, k, l – кристаллографические индексы.

Ниже дана оценка с помощью формулы (12) значения Θ_C для ряда практически важных случаев кристаллизации: сульфата бария, сульфата и карбоната кальция, а также основного фосфата кальция (гидроксилапатита) в присутствии нитрилотриметилфосфоната кальция (НТФСа). Радиус иона нитрилотриметилфосфоната кальция, согласно [17], $\rho \approx 2{,}2\cdot10^{-10}$м.

Кристаллы сульфата бария $BaSO_4$ (барита) относятся к ромбической сингонии, виду симметрии *mmm* и имеют параметры кристаллической решетки a=8,88·10^{-10} м, b=5,46·10^{-10} м, c =7,15·10^{-10} м [18]. По данным Хартмана и Строма [19], параметры ростовой единицы кристалла барита вдвое меньше периодов идентичности кристаллической решетки. Приняв в расчете параметры $b' = b/2$=2,73·10^{-10} м м и $c' = c/2$=3,64·10^{-10} м, получим значение $\Theta_{C,\ BaSO_4} \approx 0{,}15$.

Сульфат кальция $CaSO_4$ чаще всего кристаллизуется из водного раствора в форме гипса $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, который относится к моноклинной сингонии, виду симметрии *2/m* с параметрами кристаллической решетки a=5,68·10^{-10} м, b=15,20·10^{-10} м, c =6,52·10^{-10} м, β=118° [20]. Параметры ростовой единицы кристалла барита вдвое меньше периодов идентичности кристаллической решетки. Расчетное значение $\Theta_{C,\ CaSO_4} \approx 0{,}11$.

Таблица 1

Значения Θ_C для одноединичных граней кристаллов различных сингоний

***Table 1.* Values of Θ_C for one-unit crystal faces in different crystal systems**

(100)	(010)	(001)
Триклинная		
$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{bc\sin\alpha+2\rho(b+c)}{\pi\rho^2}}$	$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{ac\sin\beta+2\rho(a+c)}{\pi\rho^2}}$	$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{ab\sin\gamma+2\rho(a+b)}{\pi\rho^2}}$
Моноклинная		
$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{bc+2\rho(b+c)}{\pi\rho^2}}$	$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{ac\sin\beta+2\rho(a+c)}{\pi\rho^2}}$	$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{ab+2\rho(a+b)}{\pi\rho^2}}$
Ромбическая		
$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{bc+2\rho(b+c)}{\pi\rho^2}}$	$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{ac+2\rho(a+c)}{\pi\rho^2}}$	$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{ab+2\rho(a+b)}{\pi\rho^2}}$
Тетрагональная		
$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{ac+2\rho(a+c)}{\pi\rho^2}}$		$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{a^2+4a\rho}{\pi\rho^2}}$
Ромбоэдрическая		
$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{a^2\sin\alpha+4a\rho}{\pi\rho^2}}$		
Кубическая		
$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{a^2+4a\rho}{\pi\rho^2}}$		
Гексагональная		
$10\bar{1}0$	$01\bar{1}0$	$1\bar{1}00$	0001
$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{ac+2\rho(a+c)}{\pi\rho^2}}$			$\dfrac{-\ln x_C}{1+\dfrac{a^2\sqrt{3}+8a\rho}{2\pi\rho^2}}$

Карбонат кальция $CaCO_3$ чаще всего кристаллизуется в виде двух различных полиморфных форм: кальцита и арагонита [10]. Кальцит принадлежит к ромбоэдрической сингонии, виду симметрии $\bar{3}m$, имеет параметры кристаллической решетки $a = 6{,}37\cdot10^{-10}$ м, $\alpha=46°05'$. Расчет приводит к значению $\Theta_{C,\,CaCO_3\,\bar{3}m} \approx 0{,}079$. Арагонит относится к ромбической сингонии, виду симметрии *mmm* и имеет параметры решетки $a = 5{,}73\cdot10^{-10}$ м, $b=4{,}95\cdot10^{-10}$ м, $c=7{,}95\cdot10^{-10}$ м. Расчетное значение $\Theta_{C,\,CaCO_3\,mmm} \approx 0{,}088$.

Основной фосфат кальция $Ca_5(PO_4)_3OH$ (гидроксилапатит) образует кристаллы гексагональной сингонии, вида симметрии *6/m* с параметрами кристаллической решетки $a = 9{,}41\cdot10^{-10}$ м, $b = c=6{,}89\cdot10^{-10}$ м [21]. Расчет дает значение $\Theta_{C,\,Ca_5(PO_4)_3OH} \approx 0{,}068$.

Сравнение полученных расчетных значений с литературными данными [14, 15] приведено в табл. 2. Можно сделать вывод, что расчетные значения Θ_C, хотя и оказываются несколько заниженными, удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения Θ_C для некоторых солей в присутствии нитрилотриметилфосфоната кальция

***Table 2.* Calculated and experimental values of Θ_C for the various salts in the presence of calcium aminotris(metylenphosphonate)**

Соль	Значения Θ_C		Относительное отклонение, %
	Расчет [источник]	Эксперимент [источник]	
$BaSO_4$	0.15 [19, 20]	0.16 [15]	6.25
$CaSO_4$	0.11 [21]	–	–
$CaCO_3$	0.088 [10]	≈0.1 [16]	12
$CaCO_3$	0.079 [10]	≈0.1 [16]	21
$Ca_5(PO_4)_3OH$	0.068 [22]	–	–

ЛИТЕРАТУРА

1. **Чаусов Ф.Ф.** // Теоретич. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. №2. С. 189 -199;

Chausov F.F. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2008. V. 42. N. 2. P. 179–186.
2. **Чаусов Ф.Ф., Раевская Г.А.** Комплексонный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. М.– Ижевск: РХД. 2003. 280 с.;
Chausov F.F., Raevskaya G.A. Complexon water-chemical condition of heat-energetical systems of low parameters. M.-Izhevsk: Regulyarnaya I Khaoticheskaya Dinamika. 2003. 280 p. (in Russian).
3. **Чаусов Ф.Ф.** Ингибирование роста кристаллов солей щелочноземельных металлов в водных растворах. Автореф. дисс. … к.х.н. Нижний Новгород: ННТУ. 2005. 28 с.;
Chausov F.F. Inhibition of crystal growth of salts of alkali-earth metals in water solitions. Extende thesis of candidate dissertation for chemical sciences. Nizhniy Novgorod: Nizhegorodskiy Tekhnicheskiy Universitet. 2005. 28 p. (in Russian).
4. **Xiao J.J., Kan A.T., Tomson M.B.** The role of calcium phosphino-polycarboxylate complexation in inhibiting $BaSO_4$ precipitation from brine. // «Advanced on crystal growth inhibitor technologies». N.-Y.: Kluwer Acade*mic/Plenum Publishers. 1999. P. 165-180.
5. **Kan A.T., Fu G., Al-Thubaiti M., Xiao J.J., Tomson M.B.** A new approach to inhibitor squeeze design. SPE International symposium on oilfield chemistry. Houston. 2003. P. 86-98.
6. **Чаусов Ф.Ф., Казанцева И.С.** // Экология и промышленность России. 2007. № 9. С. 7-12;
Chausov F.F., Kazantzeva I.S. // Ekologiya I promyshlennost' Rossii. 2007. N 9. P. 7-12 (in Russian).
7. **Чаусов Ф.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 63-67;
Chausov F.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 5. P. 63-67 (in Russian).
8. **Чаусов Ф.Ф.** Патент РФ № 2304084. 2007;
Chausov F.F. Patent of RF N 2304084. 2007 (in Russian).
9. **Lasaga A.C.** Kinetic theory in the Earth sciences. Princeton. New Jersey: Princeton University Press. 1998. 811 c.
10. **Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П.** Теория симметрии кристаллов. М.: ГЕОС. 2000. 410 с.;
Egorov-Tismenko Yu.K., Litvinskaya G.P. Theory of crystal symmetry. Moscow: GEOS. 2000. 410 p. (in Russian).
11. **Петрова Е.В.** Рост и растворение кристаллов моногидрата оксалата кальция. Автореф. дисс. … к.ф.-м.н. М.: МГУ. 2004. 22 с.;
Petrova E.V. Growth and dissolution of calcium oxalate monohydrate crystals. Extended thesis of candidate dissertation for physical-mathematic sciences. M.: MGU. 2004. 22 p. (in Russian).
12. **Петрова Е.В. и др**. Тез. докл. XI Нац. конф. по росту кристаллов. М.: Институт кристаллографии РАН. 2004. С. 142;
Petrova E.V. et al. Theses of presentations of XI Nat. Konf. on crystal growth.. M.: Institut kristallografii RAN. 2004. C. 142 (in Russian).
13. **Рашкович Л.Н., Чернов А.А.** Тез. докл. XII Нац. конф. по росту кристаллов. М.: Институт кристаллографии РАН. 2006. С. 6;
Rashkovich L.N., Chernov A.A. Theses. Of presentation of XII Nat. Konf. on crystal growth. Moscow: Institut kristallografii RAN. 2006. C. 6 (in Russian).
14. **Tomson M.B., Fu G., Watson M.A., Kan A.T.** SPE Oilfield scale symposium. Aberdeen. 2002. P. 120-131.
15. **Дрикер Б.Н., Смирнов С.В., Цирульникова Н.В., Рудомино М.В., Крутикова Н.И.** Материалы конф. «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». М.: ГосНИИ «ИРЕА». 2003. С. 6;
Driker B.N., Smirnov S.V., Zirul'nikova N.V., Rudomino M.V., Krutikova N.I. Proceedings of Konf. "Modern technologies of water preparing and equipments protection from corrosion and scale formation". Moscow: GosNII "IREA". 2003. P. 6 (in Russian).
16. **Федер Е.** Фракталы. М.: Мир. 1991. 254 с.;
Feder J. Fractals. New York: Plenum Pub. Corp. 1988. 310 p.
17. **Demadis K.D., Katarachia S.D.** // Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements. 2004. N 3. P.627-638.
18. **Miyake M., Minato I., Morikawa H., Iwai S.I.** // Amer. Mineral. 1978. V. 63. N 5–6. P. 506-511.
19. **Hartman P., Strom C.S.** // J. Crystal Growth. 1989. V. 97. P. 502-508.
20. **Pederson B.F., Semmingsen D.** // Acta Cryst. 1982. V. B. 38. P. 1074-1078.
21. **Wilson R.M., Elliott J.C., Dowker S.E.P.** // Amer. Mineral. 1999. V. 84. P. 1406-1114.

Кафедра физики твердого тела

УДК 661.21.7

Н.М. Касумова

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ

(Институт химических проблем им. акад. М.Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана)
e-mail: iradam@rambler.ru

Проведены термодинамические расчеты для систем SO_2–CH_4–N_2, SO_2–CH_4–O_2–N_2, SO_2–CH_4–H_2O–N_2, а также SO_2–H_2–N_2, SO_2–H_2–O_2–N_2, SO_2–H_2–H_2O–N_2, которые показали, что максимальному равновесному выходу серы в указанных системах соответствуют температура 700°С (выход 63–70% для CH_4) и 200°С (97–98% для H_2). Кислород и пары воды, присутствующие в исходных газовых фазах (SO_2–CH_4 и SO_2–H_2) снижают равновесный выход серы при всех исследуемых диапазонах температур и отношений исходных компонентов.

Ключевые слова: термодинамические расчеты, пирометаллургических производств, монооксид углерода и водорода, диоксида серы метаном

Проблема охраны окружающей среды и ресурсообеспечения общества является главной в нынешнем тысячелетии. Одним из путей к решению этой проблемы является соблюдение экономических нормативов при комплексном использовании природного минерального сырья, а также снижение вредного воздействия промышленных выбросов в окружающую среду [1–3].

В отходящих газах пирометаллургических производств в больших количествах присутствует диоксид серы, который способен к трансграничному переносу. Решение проблемы утилизации отходящих сернистых газов с получением элементарной серы способствует, с одной стороны, обеспечению производств ценнейшим химическим сырьем, с другой – охране окружающей среды.

Перспективным направлением обезвреживания отходящих газов является каталитическое восстановление диоксида серы метаном, водородом, смесью монооксида углерода и водорода.

Термодинамические исследования систем SO_2–CH_4–N_2 недостаточны и противоречивы [4, 5], а работы по исследованию термодинамики процесса в системе SO_2–H_2–N_2 единичны [6, 7], в них не предусмотрено влияние концентраций исходных компонентов (H_2 и SO_2), кислорода и водяного пара на равновесный состав газовых фаз.

В связи с этим в настоящей работе ставится задача – исследовать термодинамические закономерности процесса восстановления диоксида серы метаном и водородом при различных концентрациях исходных реагентов в интервале температур 600–900°С (для CH_4) и 200–600°С (для H_2) при атмосферном давлении, а также изучить влияние кислорода и водяного пара.

Расчеты выполнены для систем SO_2–CH_4–N_2, SO_2–H_2–N_2 "константным методом" [8].

На рис. 1 представлена зависимость распределения серы от отношения CH_4:SO_2 при различных температурах.

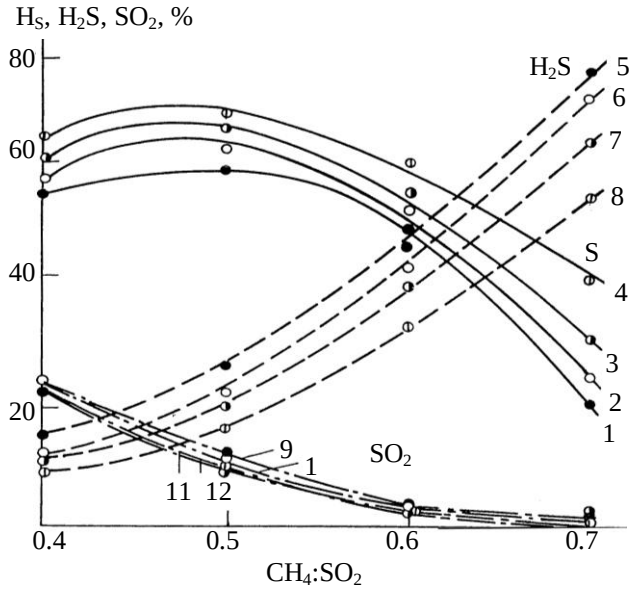


Рис.1. Зависимость распределения серы (%) от отношения CH_4:SO_2 при различных температурах в системе SO_2–CH_4–N_2 1-4 – $S_{эл}$, 5-8 – H_2S, 9-12 – SO_2. 1,5,9 – 600°С, 2,6,10 – 700°С, 3,7,11 – 800°С, 4,8,12 – 900°С

Fig. 1. Dependence of sulfur distribution (%) the ratio of CH_4:SO_2 at various temperatures in the SO_2–CH_4–N_2. 1-4 – $S_{эл}$, 5-8 – H_2S, 9-12 – SO_2. 1,5,9 – 600°С, 2,6,10 – 700°С, 3,7,11 – 800°С, 4,8,12 – 900°С

Из кривых рис. 1 следует, что в исследуемой системе SO_2–CH_4–N_2 выход элементарной серы зависит от концентрации метана и является функцией температуры. Например, при молярном

соотношении CH_4:SO_2=0,5 максимальный равновесный выход элементарной серы (63–70%) обеспечивается в интервале температур (700–900°С).

На рис. 2 представлены кривые зависимостей распределения серы в системе SO_2–CH_4–O_2–N_2, из которых следует, что наличие кислорода (10%) в системе оказывает отрицательное влияние на равновесие процесса и выход элементарной серы, причем оно возрастает при повышении соотношения CH_4:SO_2. Например, при соотношении исходных реагентов равном 0,5 в интервале температур 700–900°С выход элементарной серы снижается на 8–10%, в то время как при CH_4:SO_2=0,6–0,7 степень превращения диоксида серы в серу снижается в среднем на 14–20%.

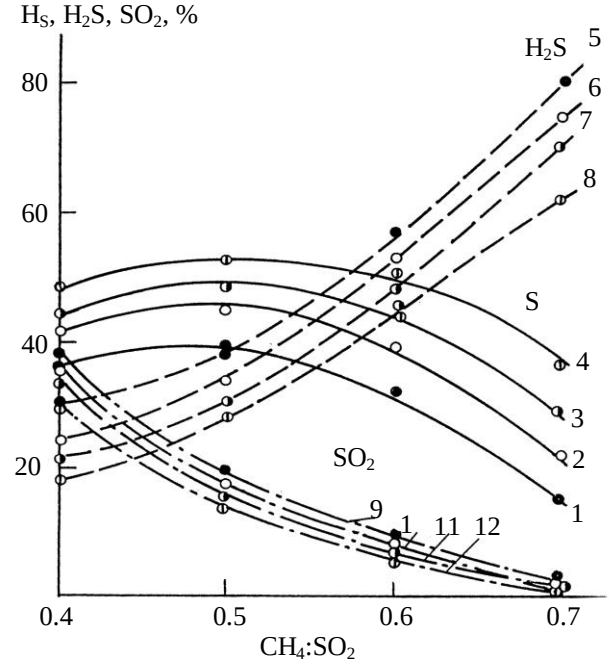


Рис.2. Зависимость распределения серы (%) от отношения CH_4:SO_2 при различных температурах в системе SO_2–CH_4–O_2– N_2. 1-4 – $S_{эл}$, 5-8 – H_2S, 9-12 – SO_2. 1,5,9 – 600°С, 2,6,10 – 700°С, 3,7,11 – 800°С, 4,8,12 – 900°С

Fig. 2. Dependence of sulfur distribution (%) on the ratio of CH_4:SO_2 at various temperatures in the SO_2–CH_4–O_2– N_2. 1-4 – $S_{эл}$, 5-8 – H_2S, 9-12 – SO_2. 1,5,9 – 600°С, 2,6,10 – 700°С, 3,7,11 – 800°С, 4,8,12 – 900°С

В отличие от сернистых газов печей взвешенной плавки (ВП), газы печей плавки в жидкой ванне (ПЖВ) характеризуются содержанием значительных количеств паров воды, смещающих равновесие в сторону исходных продуктов.

Термодинамическое исследование системы SO_2–CH_4–H_2O–N_2 проводилось в диапазоне температур 600–900°С, идентичных условиям реализации стадии восстановления метаном отходящих газов ПЖВ.

На рис. 3 приведена зависимость распределения серы от отношения CH_4:SO_2 при наличии водяных паров (25%), соответствующих реальным газам ПЖВ. Содержание метана на восстановление диоксида серы варьировали в пределах молярных отношений реагентов CH_4:SO_2=0,4–0,7.

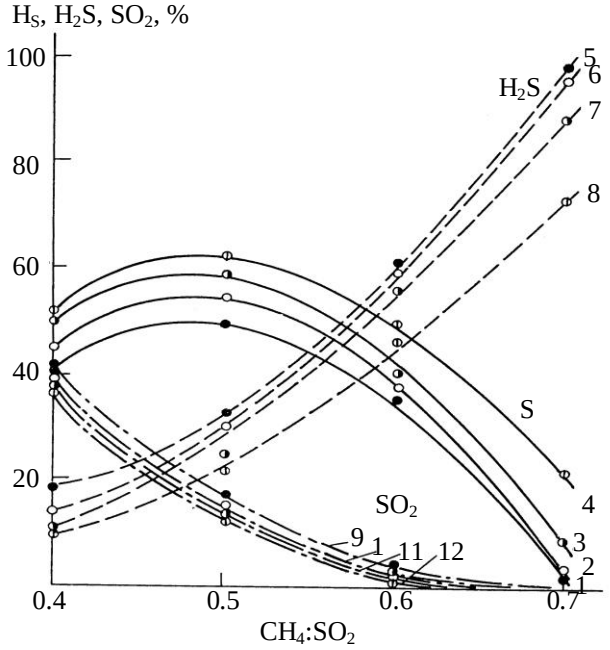


Рис. 3. Зависимость распределения серы (%) от отношения CH_4:SO_2 при различных температурах в системе SO_2–CH_4–H_2O–N_2. 1-4 – $S_{эл}$; 5-8 – H_2S; 9-12 – SO_2. 1,5,9 – 600°С, 2,6,10 – 700°С, 3,7,11 – 800°С, 4,8,12 – 900°С.

Fig. 3. Dependence of sulfur distribution (%) on the ratio of CH_4:SO_2 at various temperatures in the SO_2–CH_4–H_2O–N_2 1-4 – $S_{эл}$; 5-8 – H_2S; 9-12 – SO_2. 1,5,9 – 600°С, 2,6,10 – 700°С, 3,7,11 – 800°С, 4,8,12 – 900°С

Установлено отрицательное влияние паров воды на выход серы. Наибольший выход элементарной серы 48,5–53,1% возможен при 900°С в интервале молярных соотношений CH_4:SO_2=0,4–0,6 соответственно.

В табл. 1 представлены данные по влиянию температуры, исходной концентрации SO_2 и отношения H_2:SO_2 на равновесный состав газовых фаз в системе SO_2–H_2–N_2.

Представленные в табл. 1 данные свидетельствуют о том, что выход каждого компонента в реакционной системе зависит от расхода восстановителя и температурного режима процесса. При низких температурах (200°С) образование серы в формах S_2 и S_4 не наблюдается, а при 600°С S_8 не входит в состав равновесной смеси. Это объясняется тем, что гомоцепь –S–S– с повышением температуры разрывается, и формы S_2 и S_4 становятся термодинамически выгоднее.

Таблица 1

Влияние температуры и концентрации SO_2 на равновесный состав газовых фаз в системе SO_2–H_2–N_2 при различных соотношениях H_2:SO_2

***Table 1.* Effect of temperature and SO_2 concentration on the equilibrium composition of gas phases in the SO_2–H_2–N_2 for different ratios of H_2:SO_2**

Отношение H_2:SO_2	Концентрация SO_2, об. %	*T*, °C	Состав равновесных смесей, об.%									Степень конверсии SO_2 в элемент. S, %
			S_2	S_4	S_6	S_8	SO_2	N_2	H_2	H_2O	H_2S	
1.6	100	200	–	–	2.95	3.32	11.13	–	–	86.51	0.09	79.75
		400	0.46	0.38	3.38	1.17	13.08	–	0.003	75.74	5.78	62.97
		600	7.03	0.51	0.35	0.04	15.99	–	0.07	63.11	12.90	39.14
	40	200	–	–	1.67	1.76	6.08	45.37	–	45.04	0.07	79.66
		400	0.38	0.26	1.90	0.54	7.60	43.22	0.002	42.41	3.68	60.84
		600	4.01	0.76	0.01	0.001	9.20	41.49	0.05	37.20	7.31	40.26
	20	200	–	–	0.74	2.87	3.53	68.30	–	24.32	0.24	79.55
		400	0.31	0.18	1.08	0.25	4.53	66.89	0.002	24.31	2.38	58.68
		600	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	5	200	–	–	0.14	0.37	0.97	91.19	–	7.30	0.03	79.16
		400	0.20	0.07	0.26	0.04	1.37	90.45	0.004	6.76	0.84	53.50
		600	1.07	0.02	0.01	–	1.48	89.87	0.02	6.49	1.05	46.53
2.0	100	200	–	–	1.36	5.08	0.31	–	–	92.64	0.61	98.15
		400	0.45	0.36	3.20	1.09	4.92	–	0.01	80.13	9.84	67.19
		600	6.44	0.57	0.17	0.004	8.65	–	0.10	66.86	17.20	38.55
	40	200	–	–	1.06	2.55	0.21	42.70	–	53.06	0.42	97.77
		400	0.34	0.26	1.88	0.53	3.17	40.20	0.004	47.59	6.33	64.55
		600	4.20	0.29	0.06	0.001	5.19	38.60	0.07	41.29	10.30	39.83
	20	200	–	–	0.69	1.52	0.15	66.47	–	30.91	0.26	97.34
		400	0.31	0.18	1.09	0.26	2.04	64.09	0.003	27.96	4.07	61.85
		600	2.96	0.12	0.02	–	3.06	62.56	0.05	25.16	6.07	41.58
	5	200	–	–	0.26	0.37	0.06	90.28	–	8.90	0.13	95.97
		400	0.80	020	0.18	0.01	0.70	89.32	0.001	7.38	1.40	55.29
		600	1.16	0.02	0.001	–	0.83	88.75	0.02	7.67	1.65	46.90
2.2	100	200	–	–	1.50	3.40	0.001	–	–	96.02	9.08	79.99
		400	0.43	0.33	2.82	0.92	1.71	–	0.01	79.64	13.38	62.52
		600	5.83	0.47	0.13	0.002	3.58	–	0.12	67.90	19.54	35.91
	40	200	–	–	0.74	2.10	0.001	40.48	–	51.27	5.40	79.98
		400	0.36	0.24	1.69	0.47	1.17	38.73	0.01	48.23	8.57	60.18
		600	4.05	0.23	0.04	0.001	–	37.43	0.09	42.61	12.05	37.22
	20	200	–	–	0.67	1.10	0.001	64.42	–	30.58	3.22	79.98
		400	0.31	0.17	0.99	0.23	–	62.67	0.004	28.99	5.46	57.71
		600	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	5	200	–	–	0.13	0.37	0.44	89.48	0.002	9.07	0.94	79.93
		400	0.19	0.07	0.31	0.01	0.57	88.74	0.03	8.41	1.82	51.52
		600	1.00	0.01	0.001	–	–	88.21	–	8.14	2.03	44.17

Максимальная степень конверсии SO_2 в элементарную серу (98,15%) возможна при температуре 200°C, исходной концентрации SO_2 – 100% и соотношении H_2:SO_2=2:1. Повышение температуры и отношения H_2:SO_2 отрицательно влияет на степень конверсии диоксида серы.

В табл. 2 приведены выходы серы и сероводорода при различных температурах, концентрациях диоксида серы и соотношениях H_2:SO_2.

Из данных табл. 2 следует, что в исследуемой системе SO_2–H_2–N_2 независимо от концентрации диоксида серы в исходной газовой смеси и изменения отношения H_2:SO_2 в пределах 1.6–2.2 выход серы с повышением температуры значительно снижается и соответственно возрастает количество сероводорода в продуктах реакции. При стехиометрическом отношении исходных компонентов H_2:SO_2=2.0 и снижении концентра-

ции диоксида серы от 100 до 5 об.% в интервале температур 200–400°С, также наблюдается понижение выхода элементарной серы (на 3–12%) и повышение количества сероводорода.

Следовательно, предполагаемый оптимальный режим исследуемого процесса независимо от концентрации диоксида серы в исходной газовой смеси соответствует отношению H_2:SO_2= =2.0, при котором максимальный равновесный выход элементарной серы (80–97%) достигается при температурах >200°С.

Так как кислород и водяной пар способны сдвигать равновесие реакции восстановления влево, то необходимо было изучить их влияние на равновесие системы SO_2–H_2–N_2 при различных температурах (табл. 3).

Представленные в табл. 3 данные о составе равновесия трех систем показывают, что в исследованных системах при 400–600^{0}С не обеспечивается полное извлечение элементарной серы, так как наличие кислорода оказывает отрицательное влияние на степень конверсии диоксида серы, причем отрицательное влияние на равновесие процесса увеличивается с повышением температуры в пределах от 400 до 600°С.

Таблица 2

Влияние температуры и концентрации диоксида серы и отношения H_2:SO_2 на равновесный выход серы и сероводорода

***Table 2.* Effect of temperature and sulfur dioxide concentrations and the ratio of H_2:SO_2 on the equilibrium yield of sulfur and hydrogen sulfide**

[SO_2], об.%	*T*, °С	Отношение H_2:SO_2, %					
		1.6		2.0		2.2	
		S	H_2S	S	H_2S	S	H_2S
100	200	79.75	0.16	98.15	1.23	79.99	18.46
	400	62.97	11.35	67.19	21.87	65.52	31.63
	600	39.14	27.18	38.55	40.88	35.91	49.28
40	200	79.66	0.22	97.77	1.48	79.98	20.00
	400	60.84	12.77	64.55	23.63	60.18	33.19
	600	44.19	23.86	43.78	37.44	40.33	46.40
20	200	79.55	0.29	97.34	1.77	79.98	20.00
	400	58.68	14.20	61.85	25.42	57.71	34.84
	600	–	–	41.58	38.83	–	–
5	200	79.16	0.56	95.97	2.67	79.93	20.00
	400	53.50	17.69	55.29	29.80	51.52	38.96
	600	46.53	22.21	46.90	35.22	44.17	43.65

Таблица 3

Влияние температуры на равновесный состав систем SO_2–H_2–N_2, SO_2–H_2–O_2– N_2, SO_2–H_2–H_2O–N_2

***Table 3.* Effect of temperature on the equilibrium composition of systems SO_2–H_2–N_2, SO_2–H_2–O_2– N_2 and SO_2–H_2–H_2O–N_2**

Система	*T*, °С	Состав равновесных смесей, об.%								Степень конверсии SO_2 в элемент. S, %
		S_2	S_4	S_6	S_8	SO_2	H_2	H_2O	H_2S	
SO_2–H_2–N_2,	200	–	–	0.39	0.80	0.10	–	16.90	0.20	96.75
	400	0.25	0.12	0.57	0.11	1.22	0.002	15.31	2.45	58.69
	600	1.83	0.05	0.004	–	1.65	0.04	14.24	3.26	44.00
SO_2–H_2–O_2– N_2	200	–	–	0.12	0.29	0.09	–	14.06	0.31	93.90
	400	0.14	0.02	0.03	0.09	1.17	–	16.07	2.49	42.10
	600	1.30	–	–	–	1.49	0.08	12.61	3.30	24.80
SO_2–H_2–H_2O–N_2	200	–	–	0.11	0.25	0.07	–	15.33	0.34	94.60
	400	0.14	0.03	0.03	0.10	0.96	–	19.28	2.60	48.51
	600	1.52	–	–	–	1.14	0.07	16.37	3.61	30.62

Для оценки влияния паров воды на распределение серосодержащих компонентов сравнивались расчетные данные системы SO_2–H_2–H_2O–N_2 с данными "сухого" исходного газа (табл. 3). Выявлено отрицательное влияние паров воды на равновесный выход серы, особенно при 400 – 600°С. Наличие паров воды приводит к значительному повышению выхода сероводорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Рябчиков А.М.** // Химический комплекс России. 2001. №8. С .31;
Ryabchikov A.M. //Khimicheskiy kompleks Rossii. 2001. N 8. P. 31 (in Russian).
2. **Петров А.А.** //Катализ в промышленности. 2002. № 2. С. 11;
Petrov A.M. //Kataliz v promishlennosti. 2002. N 2. P.11 (in Russian).
3. **Грунвальд В.Р.** Технология газовой серы. М.: Химия. 1992. 215 с.;
Grunvald V.P. Technology of gaseous sulfur. M.: Khimiya. 1992. 215 p. (in Russian).
4. **Юшкевич Н.Ф.** //Журн. Химич. Промышленность. 1934. № 2. С. 33;
Yushkevich N.F. // Zhurn. Khimich. Promyshlennost. 1934. N 2. P. 33; (in Russian).
5. **Вилесов Н.Г.** //Журн. Химич. Промышленность. 1966. № 3. Р. 27;
Vilesov N.G. // Zhurn. Khimich. Promyshlennost. 1966. N 3. P. 27 (in Russian).

6. **Murdock D., Atwood G.** //Ind. Eng. Chem. Dev. 1974. N 3. P. 254.
7. **Авдеева А.В.** Получение серы из газов М.: Металлургия. 1977. 173 с.;
Avdeeva A.V. Sulfur obtaining from gases. M.: Metallurgiya.1977. 172 p. (in Rusian)
8. **Глушко В.П.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука. 1978. 495 с.;
Glushko V.P. Thermodynamic properties of individual subsntances. M.: Nauka. 1978. 495 p. (in Russian).
9. **Касумова Н.М., Ибрагимов А.А.** // Тез. докл. IV научн-техн. конф. посвящ. памяти Ю.Г.Мамедалиева. Баку: 1992. С. 88;
Kasumova N.M., Ibragimov A.A. // Theses of presentations of the IV scientific-techn. conf. for the memory of Yu.G. Mamedalieva. Baku; 1992. P.88 (in Russian).
10. **Касумова Н.М., Ахмедов М.М., Ибрагимов А.А.** // Химические проблемы. 2008. № 1. С. 111;
Kasumova N.M., Akhmedov M.M., Ibragimov A.A. //Khimicheskie problemy. 2008. N 1. P. 111 (in Russian).

УДК 544.4:531.3

А.Е. Соболев, В.И. Луцик, О.В. Турковская

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ С РАСТВОРАМИ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Тверской государственный технический университет)
e-mail: sobolev@tstu.tver.ru

Методом вращающегося диска изучена кинетика взаимодействия карбоната кальция с растворами оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Установлены зависимости удельной скорости растворения $CaCO_3$ от концентрации кислоты, pH раствора, температуры, частоты вращения диска и продолжительности взаимодействия. Согласно полученной кинетической модели, процесс протекает в диффузионном режиме. Лимитирующая стадия – диффузия ионов водорода к поверхности минерала.

Ключевые слова: кинетика растворения, карбонат кальция, оксиэтилидендифосфоновая кислота, метод вращающегося диска

Проблема удаления карбонатных отложений остается актуальной для различных областей техники и технологии. Поиск эффективных способов очистки теплонагревательных поверхностей от осадков карбонатов металлов требует тщательного изучения кинетики растворения основного компонента таких отложений – карбоната кальция.

Наиболее методически корректные кинетические характеристики взаимодействия твердых веществ с растворами могут быть получены при использовании метода вращающегося диска, обеспечивающего равнодоступность поверхности растворяющегося образца в диффузионном отношении [1, 2]. Сочетание метода вращающегося диска с возможностями факторного планирования эксперимента позволяет получить кинетические модели процессов растворения при любых режимах их протекания. Начиная с работы [3], этот подход применяется для описания процессов растворения различных оксидных и сульфидных соединений и показал свою эффективность и корректность [4, 5].

Оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ; 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота) $CH_3C(OH)[P(O)(OH)_2]_2$ представляет собой эффективный реагент для удаления карбонатных отложений с поверхностей теплонагревательных элементов [6, 7]. Однако в литературе отсутствуют сведения по кинетике взаимодействия $CaCO_3$ с растворами ОЭДФ в широких диапазонах изменения влияющих параметров. Не встречаются также и математические модели, позволяющие рассчитывать удельную скорость такого взаимодействия при одновременном изменении нескольких влияющих факторов и проводить физико-химическую интерпретацию полученных аналитических выражений.

Целью настоящей работы является исследование кинетики взаимодействия карбоната кальция с растворами ОЭДФ в условиях равнодоступной поверхности вращающегося диска и использование полученных результатов для построения и анализа кинетических моделей, описывающих зависимость удельной скорости процесса от влияющих факторов в широком диапазоне их изменения.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная работа включала в себя приготовление дисков карбоната кальция, проведение опытов по исследованию кинетики растворения, получение кинетической модели и ее физико-химическую интерпретацию.

Реагенты. В работе использован природ-

ный карбонат кальция (мрамор). По результатам химического анализа образец содержал 39.9 масс. % Ca^{2+} и 59.8 масс. % CO_3^{2-} (остальное – силикатные примеси), что соответствует стехиометрической формуле $CaCO_3$. Из минерала были вырезаны диски диаметром 2.4 см. Поверхности дисков перед каждым опытом полировали и промывали сначала в течение 1 мин 2 М раствором HCl, а затем деионизированной водой. Промывка кислотой необходима для обеспечения воспроизводимости результатов в одинаковых условиях. Рабочие растворы ОЭДФ готовили из реактива квалификации «х.ч.» и деионизированной воды.

Измерение скорости растворения. Эксперименты проводили в термостатированном реакторе. Диски, вращающиеся с заданной частотой, погружали при выбранной температуре в раствор ОЭДФ необходимой концентрации и через определенные интервалы времени отбирали пробы раствора для анализа. Для того, чтобы расход ОЭДФ на взаимодействие с карбонатом кальция практически не влиял на начальную концентрацию кислоты, всегда использовали ее значительный избыток от стехиометрически необходимого количества.

Концентрацию перешедших в раствор ионов кальция определяли методами фотометрии пламени и комплексонометрического титрования.

Удельную скорость растворения (W, моль·дм$^{-2}$·с$^{-1}$) рассчитывали по количеству кальция, перешедшего в раствор с единицы площади поверхности диска (Q, моль·дм$^{-2}$) за единицу времени (τ, с). Методика эксперимента в основном соответствовала описанной в [2, 4].

Получение кинетических моделей. Кинетические зависимости «Q – τ» во всех опытах были линейными. Для построения моделей, отражающих влияние концентрации кислоты (C, моль·дм$^{-3}$), частоты вращения диска (ω, с$^{-1}$) и температуры (T, К) на величину W использовали ортогональное факторное планирование эксперимента: в качестве функции отклика принимали ln$W$, в качестве влияющих факторов – ln$C$, lnω и 1/T. На основании опытов, выполненных по плану ПФЭ 2^3, получали полиномиальные модели, которые после проверки гипотезы об их адекватности преобразовывали в уравнения скорости процессов растворения и подвергали физико-химической интерпретации [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучена зависимость удельной скорости растворения $CaCO_3$ от концентрации ОЭДФ (при T = 293 К и ω = 10.0 с$^{-1}$). В логарифмической форме результаты представлены на рис. 1. Видно, что увеличение C приводит к росту W. Наиболее значительный рост скорости растворения наблюдается при C>0.0001 моль·дм$^{-3}$ (lg$C$> –4.0), где увеличение концентрации ОЭДФ приводит к росту скорости растворения согласно зависимости первого порядка.

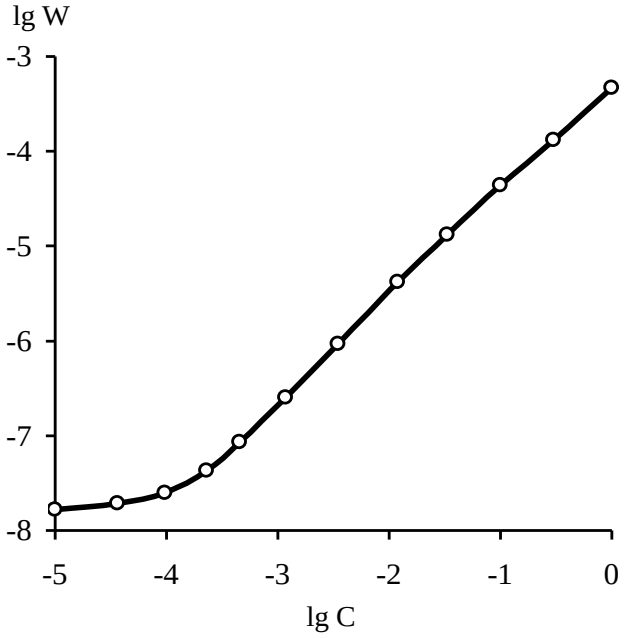


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости растворения карбоната кальция W от логарифма концентрации ОЭДФ в растворе C (T = 293 К и ω = 10.0 с$^{-1}$)

Fig. 1. The dependence of the logarithm of the specific dissolution rate of calcium carbonate on the logarithm of the OEDPA concentration (T = 293 K, ω = 10.0 s^{-1})

При T = 293 К и ω = 10.0 с$^{-1}$ определена зависимость логарифма удельной скорости растворения карбоната кальция lg$W$ от pH растворов с различной концентрацией ОЭДФ (рис. 2). Из рис. 2 следует, что при pH < 3 повышение кислотности среды приводит к увеличению скорости растворения; при этом порядок W по активности ионов H^+ равен двум. Подобная зависимость может быть объяснена двухосновностью ОЭДФ в этом диапазоне pH (показатели ступенчатых констант диссоциации pK_a по первой и второй ступеням равны соответственно 1.70 и 2.47, тогда как по третьей и последующим – соответственно 7.28, 10.29 и 11.13 [6]).

При C = 0.001…1.0 моль·дм$^{-3}$; T = 293…333 К; ω = 1.6…10.0 с$^{-1}$ и τ = 60…7200 с получена кинетическая модель:

$$W = 3.3\cdot 10^{-3} C\, exp\left(-\frac{1010}{T}\right)\omega^{0.5}\tau^{0}. \qquad (1)$$

Анализ уравнения (1) показывает, что скорость растворения не зависит от продолжительности взаимодействия ($W \sim \tau^0$). Наблюдается первый

порядок W по концентрации ОЭДФ, что соответствует линейной области зависимости скорости растворения карбоната кальция от концентрации ОЭДФ (рис. 1). В соответствии с моделью (1), порядок скорости процесса по частоте вращения диска равен 0.5, что характерно для процессов, протекающих в диффузионной области [1]. По нашему мнению, лимитирующей стадией может быть диффузия ионов водорода из объема раствора к поверхности карбоната кальция.

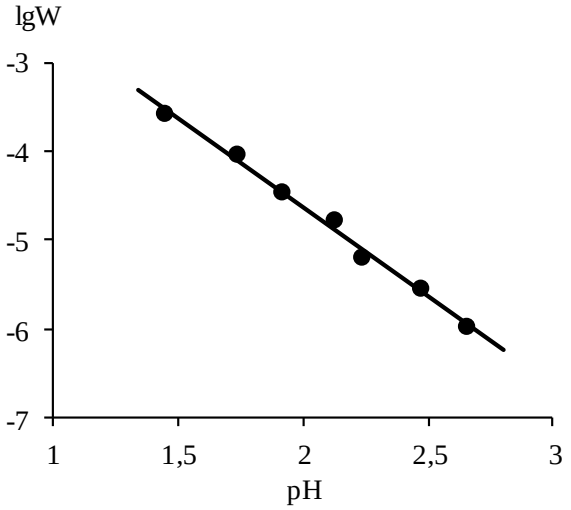


Рис. 2. Зависимость логарифма удельной скорости растворения карбоната кальция от pH растворов ОЭДФ (C = 0.0003…1.0 моль·дм$^{-3}$; T = 293 K; ω = 10.0 с$^{-1}$)

Fig. 2. The dependence of the logarithm of the specific dissolution rate of calcium carbonate on the pH of OEDPA solutions (C = 0.0003…1.0 mol·dm^{-3}, T = 293 K, ω = 10.0 s^{-1})

Согласно модели (1), кажущаяся энергия активации, рассчитанная из зависимости ln$W$ – (1/T), равна 8.4 кДж·моль$^{-1}$. Такие низкие значения E_a типичны для процесса диффузии ионов H^+ в водных растворах электролитов [8]. Следовательно, наиболее вероятная лимитирующая стадия процесса растворения – подвод ионов H^+ к поверхности $CaCO_3$.

Комплексный анализ зависимости скорости процесса растворения карбоната кальция от основных влияющих факторов позволяет заключить, что в исследованных условиях (C = 0.001…1.0 моль·дм$^{-3}$) взаимодействие $CaCO_3$ с ОЭДФ протекает во внешнедиффузионном режиме. Для проверки этого заключения для условий, при которых получена модель (1), при стандартной термодинамической температуре T = 298 K произведена оценка величины диффузионного потока ионов водорода [j, моль·дм$^{-2}$·с$^{-1}$] из объема раствора к поверхности диска, используя уравнение Левича:

$$j = 1.55 D^{2/3} C\, \nu^{-1/6}\, \omega^{1/2}. \qquad (2)$$

Здесь D – коэффициент диффузии, дм^2·с$^{-1}$; ν – кинематическая вязкость раствора, дм^2·с$^{-1}$.

При C = 0.01 моль·дм$^{-3}$, T = 298 K и ω = =10.0 с$^{-1}$ рассчитанная величина диффузионного потока оказалась равной 8.2·10^{-6} моль·дм$^{-2}$·с$^{-1}$. Экспериментальное значение скорости растворения, полученное в этих же условиях, составило 3.5·10^{-6} моль·дм$^{-2}$·с$^{-1}$. Расчет W по уравнению (1) приводит к такому же значению. Близкие (с учетом стехиометрии реакции) величины скорости растворения карбоната кальция W и диффузионного потока ионов водорода j могут служить подтверждением предположения, что при C > 0.001 моль·дм$^{-3}$ взаимодействие между карбонатом кальция и ОЭДФ протекает во внешнедиффузионном режиме.

Подобная ситуация была обнаружена нами ранее при изучении кинетики растворения карбоната кальция в растворах сульфаминовой кислоты [9]. Оба процесса лимитируются внешней диффузией, имеют близкие значения порядков скорости растворения по концентрации реагента и частоте вращения диска, а также значения кажущейся энергии активации. Сравнение полученных кинетических характеристик позволяет заключить, что лимитирующей стадией обоих процессов является подвод ионов H^+ к поверхности карбоната кальция.

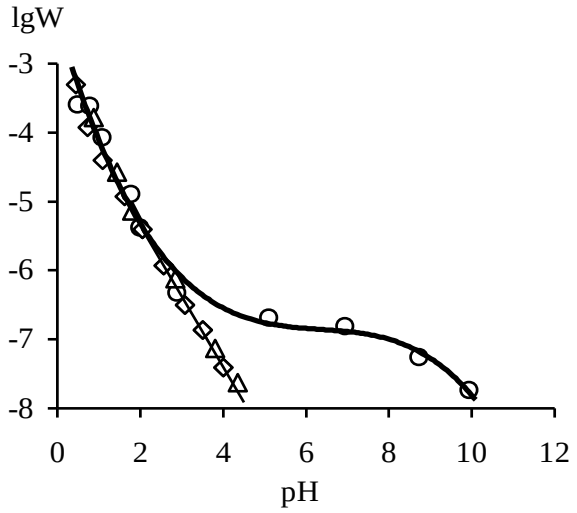


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости растворения $CaCO_3$ от pH (T = 293 K, ω = 10.0 с$^{-1}$): круглые точки, жирная линия – 0.01 М раствор ОЭДФ, pH задавали с помощью HCl и NaOH; ромбовидные точки, тонкая линия – 0.0001…1.0 М растворы сульфаминовой кислоты, значения pH естественные (без коррекции); треугольные точки, тонкая линия – 0.0001…1.0 М растворы хлороводородной кислоты, значения pH естественные

Fig. 3. The dependence of the logarithm of the dissolution rate of $CaCO_3$ on the pH (T = 293 K, ω = 10.0 s^{-1}): round dots, thick line – 0.01 M OEDPA solution, pH was adjusted with HCl or NaOH; rhombic dots, thin line – 0.0001…1.0 M sulfamic acid solutions, pH is natural (wasn't adjusted); triangular dots, thin line – 0.0001…1.0 M hydrochloric acid solutions, pH is natural

Чтобы проверить, оказывает ли влияние на скорость растворения природа аниона кислоты,

изучена кинетика взаимодействия карбоната кальция с 0.01 М раствором ОЭДФ при различных значениях pH. Для достижения требуемых значений водородного показателя использовались хлороводородная кислота и гидроксид натрия. Графическое выражение этой зависимости, полученное при C = 0.01 моль·дм$^{-3}$, T = 293 K и ω = 10.0 с$^{-1}$, представлено на рис. 3 (жирная линия, круглые точки).

Из рис. 3 следует, что при pH<4 рост активности ионов водорода приводит к увеличению скорости растворения карбоната кальция согласно зависимости первого порядка. При pH 5…7 кислотность раствора практически не влияет на скорость взаимодействия карбоната кальция с ОЭДФ. При pH>7 скорость растворения W существенно уменьшается. В этих условиях значения скоростей растворения карбоната кальция в растворах сульфаминовой и ОЭДФ кислот также очень близки. Это обстоятельство может служить подтверждением реализации одинакового макромеханизма взаимодействия $CaCO_3$ с сульфаминовой и ОЭДФ кислотами.

Кроме того, нами изучена кинетика растворения карбоната кальция в растворах хлороводородной кислоты в отсутствие ОЭДФ при разных значениях pH (рис. 3, тонкая линия, треугольные точки). Как следует из рис. 3, скорость растворения $CaCO_3$ в растворах HCl прямо пропорциональна активности ионов водорода. Чтобы сравнить эти сведения с данными по кинетике растворения карбоната кальция в растворах сульфаминовой кислоты разной концентрации, когда значения pH были естественными и не корректировались добавлением кислоты или щелочи, на рис. 3 приведена также зависимость lg$W$ от pH при pH < 4. Практически полное совпадение при pH < 4 всех трех групп точек является убедительным доказательством того, что в этом диапазоне pH лимитирующей стадией процесса растворения является диффузия ионов водорода к поверхности карбоната кальция. В то время как хлороводородная и сульфаминовая кислоты являются одноосновными, ОЭДФ в этом интервале pH обнаруживает двухосновное поведение и, как следствие, проявляется второй порядок зависимости скорости растворения $CaCO_3$ от активности ионов H^+ в том случае, когда pH раствора не регулируется извне (рис. 2).

Ранее нами исследована кинетика взаимодействия карбоната кальция с растворами комплексона III (динатриевой соли N,N,N',N'-этилендиамин-тетрауксусной кислоты) [10], который, как известно, является эффективным комплексообразователем кальция и по этой причине широко используется в качестве промышленного реагента для удаления карбоната кальция с различных технологических поверхностей [7]. В результате проведенного исследования появилась возможность сравнить эффективность комплексона III, сульфаминовой и ОЭДФ кислот по критерию скорости растворения карбоната кальция. В одинаковых условиях скорость растворения $CaCO_3$ в растворах сульфаминовой и ОЭДФ кислот по крайней мере на порядок выше скорости растворения $CaCO_3$ в растворах комплексона III. Следовательно, сульфаминовая и ОЭДФ кислоты оказываются более эффективными очищающими реагентами.

Из аналитического выражения (1) следует, что повышение значения каждого из исследованных факторов приводит к росту W. Таким образом, для исследованной области изменения величин влияющих параметров максимальная скорость растворения ($5.0\cdot10^{-4}$ моль·дм$^{-2}$·с$^{-1}$) достигается при максимальных значениях концентрации ОЭДФ (1.0 моль·дм$^{-3}$), температуры (333 K) и частоты вращения диска (10.0 с$^{-1}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены зависимости удельной скорости растворения карбоната кальция от концентрации ОЭДФ, pH, температуры, частоты вращения диска и продолжительности взаимодействия. Получена кинетическая модель, позволяющая рассчитывать скорость растворения карбоната кальция при одновременном изменении этих параметров. Установлено, что процесс протекает во внешнедиффузионном режиме. Наиболее вероятной лимитирующей стадией является диффузия ионов водорода к поверхности минерала. Показано, что ОЭДФ является более эффективным средством растворения карбоната кальция, чем комплексон III. Полученные кинетические характеристики поведения карбоната кальция в растворах оксиэтилидендифосфоновой кислоты могут быть использованы для оптимизации существующих и разработки новых технологий удаления карбонатных отложений с теплонагревательных поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Левич В.Г.** Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз. 1959. 699 с.;
   Levich V.G. Physical-chemical hydrodynamics. M.: Fizmatgiz. 1959. 699 p. (in Russian).
2. **Каковский И.А., Поташников Ю.М.** Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия. 1975. 224 с.;
   Kakovskiy I.A., Potashnikov Yu.M. Kinetics of dissolution processes. M.: Metallurgiya. 1975. 224 p. (in Russian).
3. **Поташников Ю.М., Луцик В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. Вып. 8. С. 1107-1110;

Potashnikov Yu.M., Lutsyk V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1977. V. 20. N 8. P. 1107-1110 (in Russian).
4. **Луцик В.И., Соболев А.Е.** Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов. Тверь: Изд-во Тверского гос. техн. ун-та. 2009. 140 с.;
Lutsik V.I., Sobolev A.E. Kinetics of hydrolytic and oxidative dissolution of metal sulphides. Tver: TSU. 2009. 140 p. (in Russian).
5. **Lutsik V.I., Sobolev A.E.** // Proc. 10th Conference on Environment and Mineral Processing (VŠB-TU Ostrava, Czech Republic). 2006. Part II. P. 137-143.
6. **Кабачник М.И., Дятлова Н.М., Медведь Е.Я. и др.** // Хим. пром-ть. 1975. № 4. С. 254-258;
Kabachnik M.I., Dyatlova N.M., Medved E.Ya. et.al. // Khim. promysh. 1975. N 4. P. 254-258 (in Russian).
7. **Маргулова Т.Х., Новосельцев В.Н., Гронский Р.К., Маклакова В.П.** // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. XXIX. № 3. С. 335-340;
Margulova T.Kh., Novoseltsev V.N., Gronskiyi R.K., Maklakova V.P. // Zhurn. VKhO im. D.I. Mendeleeva. 1984. T. XXIX. N 3. P. 335-340 (in Russian).
8. **Влаев Л.Т., Николова М.М., Господинов Г.Г.** // Журн. структ. химии. 2005. Т. 46. № 4. С. 655-662;
Vlaev L.T., Nikolova M.M., Gospodinov G.G. // Zhurn. Strukt. Khimii. 2005. V. 46. N 4. C. 655-662 (in Russian).
9. **Sobolev A.E., Lutsik V.I., Turkovskaya O.V.** // Proc.12th Conference on Environment and Mineral Processing (VŠB-TU Ostrava, Czech Republic). 2008. Part II. P. 143-148.
10. **Lutsik V.I., Sobolev A.E.** // Proc. 11th Conference on Environment and Mineral Processing (VŠB-TU Ostrava, Czech Republic). 2007. Part II. P. 65-69.

Кафедра химии

УДК 544.43:546.56:546.183

И.Н. Терская, А.С. Наумов

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ Cu(II) ГИПОФОСФИТОМ НАТРИЯ

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

Изучена реакция восстановления ионов Cu^{2+} гипофосфитом натрия. На основании кинетических и электрохимических данных в сопоставлении с литературными отмечается ряд закономерностей: реакция протекает по диссоциативному механизму, передача электрона, вероятнее всего, осуществляется через твердую фазу металла. Восстановление ионов Cu^{2+} можно рассматривать как последовательную реакцию, причем в реакционной системе наблюдается существенное накопление промежуточной формы Cu(I). Размеры частиц металлической меди мало зависят от природы восстановителя. По-видимому, восстановитель в большей мере влияет на стадию зародышеобразования металлической фазы, а не на стадию роста кристаллов.

Ключевые слова: кинетика, гипофосфит, восстановление, соли меди, катализатор, диссоциативный механизм, перенос электрона, влияние природы восстанавливающего агента, константа скорости, энергия активации, размер частиц металлической фазы

Реакции химического осаждения металлов (ХОМ) широко применяются для нанесения сплошных покрытий, получения порошков и золей металлов [1–3]. В современной литературе приводится многочисленная информация об осаждении металлов восстановителями на каталитическую подложку: пластмассу, углеродные волокна, стекло, сталь и другие материалы. Значительно менее изучены реакции ХОМ для получения металлических порошков. Практически не исследовано влияние природы восстановителя на кинетику образования и роста частиц металла, а следовательно возможности регулирования дисперсности, степени чистоты и других свойств порошков. Вместе с тем исследование кинетики и механизма образования порошков металлов представляет интерес в связи с разработкой композиционных материалов и нанотехнологий.

В работах [4–8] изучены реакции ХОМ с участием органических серосодержащих восстановителей: диоксида тиомочевины (ДОТМ) и гидроксиметансульфината натрия (ГМС). На основании кинетических данных о восстановлении ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} ГМС и ДОТМ предложена кинетическая модель образования металлического порошка в объеме раствора [9]. В технологии большое значение имеют растворы ХОМ, содержащие в качестве восстановителя гипофосфит (ГПФ). В работе [10] обсуждается регрессионное уравнение, связывающее скорость процесса осаждения

никеля гипофосфитом с составом раствора, при этом осаждение проводилось на медных образцах. В настоящей работе исследована кинетика взаимодействия солей Cu(II) с ГПФ в отсутствие катализирующей подложки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию восстановления ионов Cu(II) исследовали в стеклянных термостатированных сосудах (+0,1К). Предварительные опыты, проведенные в инертной среде и в воздушной атмосфере, показали, что присутствие кислорода воздуха практически не влияет на скорость восстановления ионов Cu(II) ГПФ в водных средах, поэтому дальнейшие исследования выполнялись в воздушной атмосфере. Исследование кинетики восстановления Cu(II) гипофосфитом проводили методом «срезов во времени». Через определенные промежутки времени реакцию останавливали путем быстрого охлаждения до 273–283 К и проводили анализ реакционной смеси. Концентрацию ионов Cu(II) в растворе металлизации определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр СФ-46). Измерения оптической плотности проводили при длине волны, равной 740 нм. Предварительно была установлена применимость закона Ламберта-Бугера-Бера в исследуемом интервале концентраций используемых растворов. При появлении твердой фазы в реакционном сосуде ее отделяли от раствора центрифугированием с помощью центрифуги MPW–310 (10^4 об/мин). Затем раствор центрифугата анализировали фотометрическим методом. Отцентрифугированный осадок промывался дистиллированной водой и высушивался до постоянного веса. Содержание металла в твердой фазе определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (спектрометр «Сатурн» при длине волны 357,87 нм). Размеры частиц твердой фазы определяли при помощи лазерного прибора с программным обеспечением «Lazer-Partikel-Sizer» analysette 22».

Для построения поляризационных кривых реакции восстановления Cu(II) и окисления гипофосфита натрия использовалась трехэлектродная ячейка, изготовленная из прочного стекла, и снабженная термической «рубашкой». Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного – медный. Анодные и катодные поляризационные кривые снимались с помощью потенциостата П–5848.

Так как имеющиеся в литературе данные по использованию гипофосфита в качестве восстановителя касаются осаждения металла на активированных подложках, нами был осуществлен подбор условий для осаждения ионов Cu^{2+} гипофосфитом в объеме раствора (образование твердой фазы фиксировали визуально). Оказалось, что реакция с ощутимой скоростью протекает лишь в присутствии добавок – катализаторов, инициирующих редокс-процесс. В работе в качестве таковых использовались соли Sn^{2+} и Pd^{2+}, причем экспериментально установлено, что добавки Sn^{2+} и Pd^{2+} не вызывают заметного ускорения разложения самого восстановителя – гипофосфита.

Природа образования активных центров в растворе ХОМ различна. В случае солей Pd^{2+} на начальном этапе таковыми являются сами частицы восстановленного Pd^0. Это объясняется, по-видимому, очень высокой скоростью реакции $Pd^{2+} + 2e \rightarrow Pd^0$, по сравнению со скоростью осаждения других металлов, примерно на порядок выше для большинства растворов ХОМ [1]. При введении солей Sn^{2+} в растворе вероятно, возникает электрохимическая пара и соответствующие редокс-процессы:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0 \qquad E_0 = 0{,}337\ В$$

$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e \qquad E_0 = 0{,}15\ В$$

В результате возникают зародыши Cu^0, которые обеспечивают в дальнейшем автокаталитический характер процесса ХОМ.

Для кинетических измерений был выбран спектрофотометрический метод анализа. Предварительно были сняты спектры поглощения в видимой области самого гипофосфита, солей Sn и Pd. В области от 700 до 900 нм эти растворы практически не поглощают свет. Поэтому в ходе кинетических измерений фиксировали оптическую плотность раствора $CuSO_4$ при длине волны, равной 740 нм. По калибровочному графику с условием выполнения закона Ламберта-Бугера-Бера пересчитывали значения текущих оптических плотностей в текущие концентрации.

Примеры кинетических кривых восстановления Cu^{2+} гипофосфитом приведены на рис. 1.

Следует отметить, что при сопоставимых концентрациях окислителя (Cu^{2+}) и восстановителей (ГМС и гипофосфит), реакции в присутствии гипофосфита и катализирующих добавок протекают только при повышенных температурах. При температуре 20–25°С и $[Cu^{2+}]$ = 0,05 моль/л, [ГПФ] = 0,5 моль/л в присутствии $SnCl_2$ реакция шла 3 суток, поэтому скорость реакции регистрировали при 80–90°С. Применение Sn(II) в коллоидном состоянии позволило снизить температуру до 50°С. Следует также отметить, что реакция протекает только в избытке восстановителя [2, 11], так как кроме основной реакции восстановления иона металла (1)

$$Cu^{2+} + H_2PO_2^- + 2H_2O = Cu^0 + PO_4^{3-} + 4H^+ + H_2\uparrow \quad (1)$$

гипофосфит расходуется на ряд побочных процессов (2, 3)

$$4H_2PO_2^- + 2H^+ \rightarrow 2P + 2H_2PO_3^- + 3H_2 \quad (2)$$

$$H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + H_2 \quad (3)$$

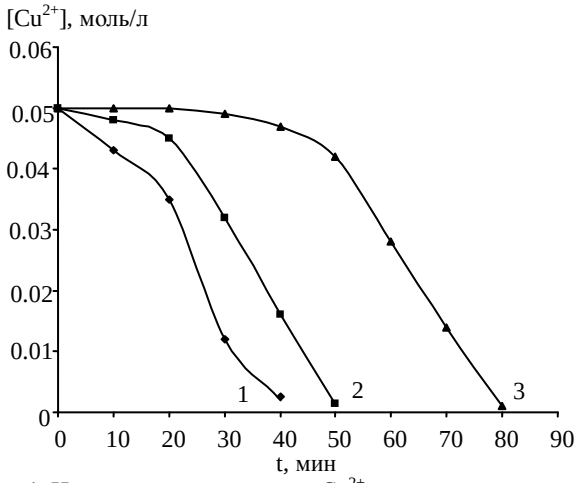


Рис.1. Изменение концентрации Cu^{2+} в процессе восстановления ГПФ при $[Cu^{2+}]$= 0,05 моль/л; [ГПФ] = 0,5 моль/л, pH 4,0 с добавкой коллоидного раствора $SnCl_2$, $[Sn^{2+}]$ = 0,002моль/л. 1 – 323К; 2 – 333К; 3 – 343К

Fig.1. Change of Cu^{2+} concentration in the process of HPF reduction at $[Cu^{2+}]$= 0.05 mole/l; [HPF] = 0.05 mole/l; pH 4.0; $[Sn^{2+}]$ = 0.002 mole/l. 1 - 323К; 2 – 333К; 3 – 343К. with the addition of $SnCl_2$ colloidal solution

Из литературы известно [2, 12], что анодное окисление гипофосфита протекает по диссоциативному механизму. Лимитирующая стадия процесса состоит в разрыве связи P–H гипофосфит-иона:

$$H_2PO_2^- + H_2O \leftrightarrow H_2PO_3^- + H_2 + 2e$$

На кинетических кривых убыли ионов Cu^{2+} наблюдается индукционный период, связанный с накоплением фосфит-ионов. Затем протекает реакция восстановления ионов Cu^{2+} согласно уравнению (1). Из экспериментальных кривых по линейным участкам рассчитаны скорости процессов восстановления при разных температурах, а затем по уравнению Аррениуса – эффективные энергии активации. Полученные данные сведены в табл. 1. Сопоставление экспериментальных данных с литературными по восстановлению Cu^{2+} серосодержащими препаратами: гидроксиметансульфинатом натрия (ГМС) и диоксидом тиомочевины (ДОТМ) позволяет заключить, что скорости восстановления одного порядка обеспечиваются в случае восстановления ГПФ только при повышенных температурах и в присутствии катализирующих добавок.

На рис. 2 представлены кинетические кривые убыли ионов Cu^{2+} в ходе восстановления гипофосфитом (кр. 1, 2) и кривые накопления металлического порошка Cu в объеме раствора (кр. 1′ и 2′).

Таблица 1

Кинетические характеристики процесса восстановления Cu^{2+} ГПФ при pH 4,0; $[Cu^{2+}]$ = 0,05 моль/л; [ГПФ] = 0,5 моль/л

***Table 1.* Kinetic characteristics of Cu^{2+} hypophosphite reduction process at pH 4.0; $[Cu^{2+}]$ = 0.05 mole/l; [HPF] = 0.5 mole/l**

Восстановитель	T, K	Скорость реакции (моль/л·мин)·10^3	$E_{акт}$, кДж/моль
ГПФ + Pd^{2+} ($4{,}5\cdot10^{-5}$моль/л)	343 353 363	2,6 3,2 5,4	36,3
ГПФ + $SnCl_{2(р\text{-}р)}$ (0,004 моль/л)	333 343 353	1,8 4,0 7,7	70,1
ГПФ + $SnCl_{2(кол)}$ (0,002 моль/л)	323 333 343	1,2 2,5 7,0	81,6
ГМС	296 303 313	0,45 0,83 1,9	68,6
ДОТМ	323 333 343	1,6 3,6 5,3	97,0

Примечание: *Литературные данные [5,6,8]

Note: *data from studies [5,6,8]

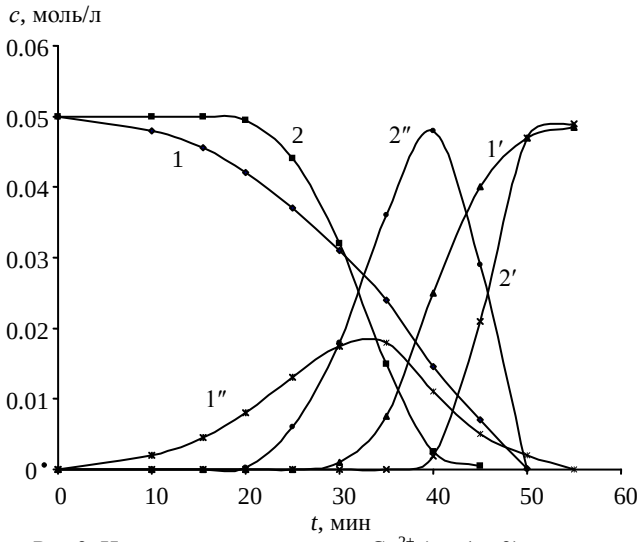


Рис.2. Изменение концентрации Cu^{2+} (кр. 1 и 2), промежуточных соединений (кр. $1^{//}$ и $2^{//}$) и накопления металлической Cu^0 (кр $1^{/}$ и $2^{/}$) при T = 333К, pH 4,0; $[Cu^{2+}]$= 0,05 моль/л; [ГПФ] = 0,5 моль/л. 1, $1^{/}$, $1^{//}$ - в присутствии добавки коллоидного раствора $SnCl_2$, $[Sn^{2+}]$ = 0,002 моль/л. 2, $2^{/}$, $2^{//}$ - в присутствии $PdCl_2$, $[Pd^{2+}] = 4{,}5\cdot10^{-5}$ моль/л

Fig.2. Change of Cu^{2+} concentration (1 and 2), intermediate compounds ($1^{''}$ and $2^{''}$) and the accumulation of metallic Cu^0 ($1^{'}$ and $2^{'}$) at T = 333K; $[Cu^{2+}]$= 0.05 mole/l; [HPF] = 0.5 mole/l; pH 4.0; 1, $1^{'}$, $1^{''}$ – in the presence of $SnCl_2$ colloidal solution additive. 2, $2^{'}$, $2^{''}$ – in the presence of $PdCl_2$ $[Pd^{2+}] = 4.5\cdot10^{-5}$ mole/L

Из сопоставления этих кривых видно, что продолжительность индукционных периодов на кривой накопления Cu^0 превышает таковую на

кривых убыли ионов Cu^{2+}. Причем убыль ионов в растворе $x=[Cu^{2+}]_0 - [Cu^{2+}]_t$ и масса выделяющегося осадка не совпадают. По разности $(x - m)$ построены кривые 1″ и 2″, которые имеют максимум и, очевидно, отвечают накоплению – расходованию в редокс-реакции промежуточных частиц Cu(I). Аналогичный вид кинетических кривых восстановления ионов Cu^{2+} другими восстановителями – гидроксиметансульфинатом натрия и диоксидом тиомочевины, изученных нами ранее [5 – 8, 14] позволяет заключить, что независимо от природы восстановителя процесс восстановления Cu^{2+} протекает через стадию образования соединений одновалентной меди. Очевидно, формирование осадка можно представить рядом последовательных стадий:

$$Cu^{2+} \xrightarrow{k_1} Cu^{+} \xrightarrow{k_2} \text{зародыши } Cu^0 \xrightarrow{k_3} \text{осадок } Cu^0,$$

причем $k_1>k_2$, что приводит к существенному накоплению промежуточной формы Cu(I) в реакционной системе. Согласно этой схеме, две первые стадии обеспечивают зародышеобразование в объеме раствора, 3 стадия – рост зародышей металла за счет редокс-реакции на поверхности твердой фазы металла.

Повышение температуры приводит к снижению индукционного периода и на кривых убыли ионов Cu^{2+}, и на кривых накопления металлической фазы, уменьшению времени максимального накопления промежуточных продуктов и возрастанию их концентрации.

Известно [15], что в редокс-реакциях передача электрона осуществляется по различным механизмам. Ряд авторов [16, 17] допускает участие в передаче электронов атомов водорода. Современная теория окислительно-восстановительных реакций не исключает также возможности непосредственного обмена электронами между молекулами реагирующих веществ. В этом случае передача электрона происходит по туннельному механизму [15].

В гетерогенных редокс-реакциях, протекающих с образованием твердой фазы металла, содержащего электроны в зоне проводимости, вероятно ожидать, что перенос электрона может осуществляться по электрохимическому механизму, передатчиком электронов является металл. С целью проверки этого предположения нами были получены поляризационные кривые, соответствующие полуреакциям окисления гипофосфита и восстановления ионов Cu^{2+} (на электроде меди) (рис. 3).

Для величины компромиссного потенциала (при $i_k = i_a$), установленного из поляризационных кривых окисления гипофосфита и восстановления Cu(II), определены скорости процессов электрохимического восстановления Cu(II) и окисления гипофосфита.

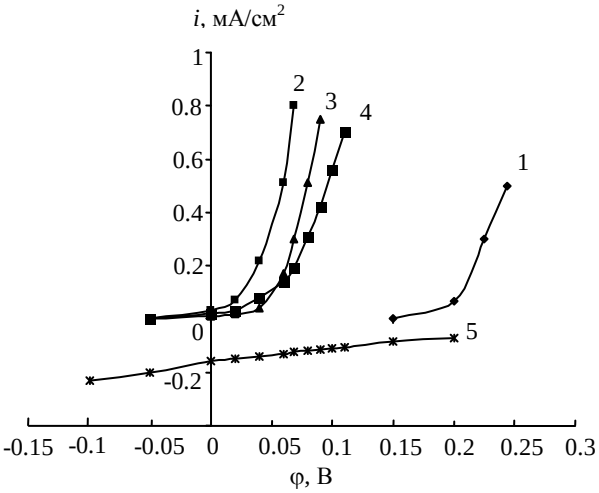


Рис.3. Парциальные поляризационные кривые. Анодные: 1 – медный электрод в водном растворе; 2 - медный электрод в растворе ГПФ (0,5 моль/л); 3 – медный электрод в растворе ГПФ (0,5моль/л) + $SnCl_{2кол}$ (0,002 моль/л); 4 – медный электрод в растворе ГПФ (0,5 моль/л) + $PdCl_2$ ($4{,}5\cdot10^{-5}$ моль/л). Катодная: 5 – медный электрод в растворе Cu^{2+} (0,05 моль/л)
Fig.3. Partial polarization curves. Anodic curves: 1– copper electrode in ageous solution, 2– copper electrode in HPF solution (0.5 mole/L), 3– copper electrode in a solution JPF (0.5 mole/L) + $SnCl_{2coll.}$ (0.002 mole/L), 4 – copper electrode in a solution JPF (0.5 mole/L) + $PdCl_{2coll.}$ ($4.5\cdot10^{-5}$ mole/L). Cathodic curves. Copper electrode in Cu^{2+} solution. (0.05 mole/L).

Взаимное расположение катодных и анодных поляризационных кривых на рис. 3 показывает, что они относятся к разным поляризациям, в частности, анодные кривые относятся не к процессу растворения металла, а к окислению гипофосфита. В противном случае обе ветви поляризационных кривых (катодные и анодные) должны были исходить из одной точки при $i = 0$. Данное замечание подтверждается также изменением массы анодов Cu, которая в процессе электролиза оставалась постоянной.

Так как ГПФ является двухэлектронным восстановителем, то скорость восстановления Cu^{2+} в электрохимической ячейке рассчитывалась по уравнению:

$$V = i/2F, \text{ моль/с·см}^2,$$

где i – плотность тока, определяемая при условии равенства катодного и анодного тока, А/см^2.

Скорость восстановления ионов Cu^{2+} ГПФ в гетерогенной реакции определялась из экспериментальных кривых:

$$V = (-dm/dt\cdot r\cdot\rho)/3m,$$

где dm/dt – средняя скорость образования осадка, г·атом/с·л; r – радиус частицы порошка металла, см; ρ – плотность металла; m – масса металла, г/л;

величина d*m*/d*t* определялась по кинетической кривой образования осадка.

Концентрационные условия, pH среды и температура при снятии поляризационных кривых поддерживались такими же, как и в кинетических опытах.

Из табл. 2 видно, что скорость восстановления ионов меди гипофосфитом в электрохимической ячейке и в условиях химического осаждения металла при одинаковых температурах и концентрациях реагентов составляют величины одного порядка. Исходя из этих данных модно предположить об электрохимической природе редокс-процесса взаимодействия Cu(II) с гипофосфитом натрия, то есть о переносе электрона от восстановителя к окислителю через твердую фазу металла. К аналогичному результату пришли авторы [18], исследуя реакцию восстановления Cu^{2+} ГМС и ДОТМ.

Таблица 2

Сопоставление скоростей восстановления ионов Cu(II) гипофосфитом натрия в электрохимической ячейке и в объеме раствора. pH 4,0; [Cu^{2+}] = 0,05 моль/л; [ГПФ] = 0,5 моль/л, T = 313К

***Table 2.* Comparison of the rates of Cu (II) ions reduction by sodium hypophosphite in an electrochemical cell and in a volume of Solution. pH 4.0; [Cu^{2+}] = 0.05 mole/l; [HPF] = 0.5 mole/l; T = 313К**

Восстановитель	Компромиссный потенциал, В	Масса порошка в осадке, г/л	Плотность тока при компромиссном потенциале, мА/см^2	Скорость из кинетических кривых в расчете на 1см^2 тв. фазы $V\cdot10^{10}$, моль/с·см^2	Скорость в электролитической ячейке, $V\cdot10^{10}$, моль/с·см^2
ГПФ + $SnCl_2$	0,03	3,2	0,15	1,29	3,5
ГПФ + Pd^{2+}	0,06	3,2	0,12	1,8	2,8

Осадки твердой фазы, образовавшиеся в результате восстановления ионов Cu^{2+} гипофосфитом анализировались на содержание основного вещества. Параллельно определялись размеры частиц медного порошка. Из данных табл. 3 видно, что размеры частиц Cu, полученных в реакции с ГМС и гипофосфитом натрия, практически одинаковы, при этом содержание основного вещества варьируется от 55 до 75% в случае с гипофосфитом и составляет 85% для ГМС. В первом случае регистрируются примеси фосфора и олова, во втором – примеси сульфидов. Использование диоксида тиомочевины в реакциях ХОМ позволяет получать порошки меди высокой степени чистоты (до 99%), монодисперсного состава с размерами частиц на порядок меньше таковых, полученных в редокс-реакциях с ГМС и ГПФ. Очевидно, это связано с тем, что реакции с ГМС и гипофосфитом идут по диссоциативному механизму, а с ДОТМ – по ассоциативному, т.е. с ионом Cu^{2+} реагирует молекула восстановителя, а не продукт его распада.

Таблица 3

Влияние природы восстановителя на характеристики медного порошка

***Table 3.* Effect of reducing agent nature on the characteristics of copper powder**

Восстановитель	Добавки	Размеры частиц, мкм	Содержание Cu в порошке, %	Состав
Гипофосфит	Pd^{2+}	18-22	75,75	полидисперсный
Гипофосфит	$SnCl_{2(кол)}$	16-31	54,16	полидисперсный
Гипофосфит	$SnCl_{2(р\text{-}р)}$	22-38	69	полидисперсный
ГМС		15-34	85	полидисперсный
ДОТМ		0,5-0,8	99	монодисперсный

Примечание: * литературные данные [8,14]
Note: * data from studies [8,14]

На основе полученных экспериментальных данных возможна разработка кинетической модели осаждения дисперсий металлов или уточнение модели, предложенной в работах [8, 9] с применением серусодержащих восстановителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В. Свиридова. Минск.: изд. Минск. гос. унив. 1987. 270 с.;
   Metal chemical deposition from water solution. Ed. V.V. Sviridov. Minsk: MSU. 1987. 270 p. (in Russian).
2. **Шалкаускас М., Вашкялис А.** Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия. 1972. 168 с.;
   Shalkauskas M., Vashkyalis A. Chemical metallization of plastics. L.: Khimiya. 1972. 168 p. (in Russian).
3. **Вассерман А.Г.** Химическое осаждение из растворов. М.: Химия. 1973. 256 с.;
   Vasserman A.G. Chemical deposition from solution. M.: Khimiya. 1973. 256 p. (in Russian).
4. **Буданов В.В., Макаров С.В.** Химия серосодержащих восстановителей (ронгалит, дитионит, диоксид тиомочевины). М.: Химия. 1994. 114 с.;
   Budanov V.V., Makarov S.V. Chemistry of sulfur-containing redusing agents (rongalite, dithionite, dioxide of thiourea). M.: Khimiya. 1994. 114 p. (in Russian).
5. **Ермолина С.В., Макаров С.В., Терская И.Н., Буданов В.В.** // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 9. С.1466-1470;
   Ermolina S.V., Makarov S.V., Terskaya I.N., Budanov V.V. // Zhurn. Neorg. Khim. 1995. V. 40. N 9. P.1466-1470 (in Russian).

6. **Терская И.Н., Буданов В.В., Макаров С.В., Ермолина Л.В.** // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 2. С. 239-243;
Terskaya I.N., Budanov V.V., Makarov S.V., Ermolina L.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. V. 77. N 2. P. 239-243 (in Russian).
7. **Терская И.Н., Еремеева Т.В., Ермолина Л.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып.2. С. 41-44;
Terskaya I.N., Eremeeva T.V., Ermolina L.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 2. P. 41-44 (in Russian).
8. **Ермолина С.В.** Автореферат дис…..к.х.н. Иваново. ИГХТУ. 1997. 16 с.;
Ermolina S.V. Extended thesis of candidate dissertation for chemical science. Ivanovo. ISUCT. 1997. 16 p. (in Russia)
9. **Буданов В.В., Ермолина С.В., Поленов Ю.В., Терская И.Н.** // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып.5. С. 705-708;
Budanov V.V., Ermolina S.V., Polenov Yu.V., Terskaya I.N. // Zhurn. Org. Khimii. 2000. V. 70. N 5. P. 705-708 (in Russian).
10. **Соцкая Н.В., Аристов И.В.. Гончарова Л.Г., Кравченко Т.А.** // ЖПХ. 1997. Т. 70. Вып. 3. С. 427-429;
Sotskaya N.V., Aristov I.V., Goncharova L.G., Kravchenko T.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1997. V. 70. N 3. P. 427-429 (in Russian).
11. **Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Конев Д.В., Пешков С.В.**// ЖФХ. 2004. Т. 78. № 9. С.1668-1673;
Kravchenko T.A., Sotskaya N.V., Konev D.V., Peshkov S.V. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2004. V. 78. N 9. P. 1668-1673 (in Russian).
12. **Татарников П.В., Головчанская Р.Г., Оганесян Л.Б., Свирщевская Г.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып. 2. С. 74-76;
Tatarnikov P.V., Golovchanskaya R.G., Oganesyan L.B., Svirchshevskaya G.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1990. V. 33. N 2. P. 74-76 (in Russian).
13. **Соцкая Н.В., Рябинина Е.И., Кравченко Т.А., Шихалиев Х.С.** // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 3. С.281-285;
Sotstkaya N.V., Ryabinina E.I., Kravshenko T.A., Shikhaliev Kh.S. // Zachshita metallov. 2003. V. 39. N 3. P. 281-285 (in Russian).
14. **Терская И.Н., Буданов В.В.** // ЖНХ. 2002. Т. 47. № 7. С.1180-1183;
Terskaya I.N., Budanov V.V. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2002. V. 47. N 7. P. 1180-1183 (in Russian).
15. **Терни Т.** Механизмы реакций окисления-восстановления. М.: Мир. 1968. С. 312;
Terni T. Mechanisms of redox-reactions. M.: Mir. 1968. P. 312 (in Russian).
16. **Басоло Ф.** Механизмы неорганических реакций. М.: Мир. 1971. С. 391.
Basolo F. Mechanisms of inorganic reactions. M.: Mir. 1971. P. 391 (in Russian).
17. Современная химия координационных соединений. Под ред. Льюиса Д. и Уилкинса Р. М.: Мир. 1963. С.149.
Modern chemistry of coordinationg compounds. Ed. Luis D., Wilkins R.M. M.: Mir. 1963. P. 149 (in Russian).
18. **Канин Е.Н., Ермолина С.В., Соболева Е.В., Буданов В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т. 39. Вып.3. С. 57-60;
Kanin E.N., Ermolina S.V., Soboleva E.V., Budanov V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1996. V. 39. N 3. P. 57-60 (in Russian).

УДК544.47:547.414:544.723:544.344

И.В. Смирнова, М.П. Немцева, О.В. Лефедова, М.К. Луковицина

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ДЕЗАКТИВАЦИИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В УСЛОВИЯХ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОБЕНЗОЛОВ

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

Изучено влияние количества скелетного никелевого катализатора на скорость гидрогенизации замещенных нитробензолов. Экспериментально установлено, что основной причиной снижения скорости реакции при малом содержании катализатора является высокая окислительная способность нитрогруппы. Предложена методика оценки степени дезактивации скелетного никеля в условиях жидкофазной гидрогенизации ароматических нитросоединений.

Ключевые слова: дезактивация, скелетный никелевый катализатор, замещённые нитробензола, жидкофазная гидрогенизация

Известно [1, 2], что ароматические аминосоединения находят широкое применение во многих отраслях промышленности, в частности, аминофенолы и аминобензойные кислоты используются в качестве компонентов фармацевтических препаратов [3-5] и полупродуктов производства органических красителей [6]. Одним из альтернативных способов получения аминопроизводных является каталитическая гидрогенизация соответствующих нитросоединений в жидкой фазе.

При разработке технологий, включающих стадии гетерогенной жидкофазной гидрогениза-

ции замещенных нитробензолов, определяющим фактором является содержание катализатора в реакторе. Оптимальное количество катализатора, с одной стороны, обеспечивает протекание процесса с высокой и постоянной удельной скоростью, с другой – достаточную селективность реакции по целевому продукту.

Результаты ряда исследований свидетельствуют о том, что при проведении жидкофазной гидрогенизации ароматических нитросоединений успешно используются никелевые катализаторы, отличающиеся высокой механической прочностью и низкой стоимостью [1, 7]. Установлено, что при уменьшении содержания скелетного никеля в системе перестает выполняться закон действующих поверхностей, и нарушается линейная зависимость наблюдаемой скорости реакции от массы катализатора [8-10]. Предполагается, что данное явление связано с постепенной дезактивацией катализатора в ходе гидрогенизации за счет высокой адсорбционной и окислительной способности нитрогруппы. Однако данный факт в литературе обсуждается крайне редко и не имеет четкого экспериментального подтверждения.

Цель настоящего исследования заключалась в установлении причин влияния количества скелетного никеля на скорость реакций гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты (НБК) и нитрофенола (НФ) в водном растворе 2-пропанола, а также в разработке методики, позволяющей оценить степень дезактивации катализатора в изучаемых процессах.

Гидрогенизацию изомеров НБК и НФ проводили в статическом режиме при атмосферном давлении водорода и температуре 303 К в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава (x_2=0.68 м.д.) в реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы (4500 об/мин), что исключало влияние внешнего массопереноса на кинетические закономерности процесса. В реактор вносили 100 см^3 жидкой фазы, содержащей от 0.1 до 0.5 г катализатора с радиусом частиц 2 мкм и 0.2 г ($1.2\cdot10^{-3}\div1.5\cdot10^{-3}$ моль) гидрируемого соединения. В ходе процесса фиксировали объем поглощенного водорода, по изменению которого рассчитывали наблюдаемую скорость реакции $r_н$. За критерий оценки каталитической активности катализатора при различных условиях проведения кинетического опыта было выбрано значение наблюдаемой скорости при степени завершенности реакции не выше 0.05 – $r^0_н$, что отвечало нулевому порядку реакции по исходному соединению.

На рис. 1 приведены зависимости, характеризующие влияние количества катализатора на наблюдаемую скорость реакции для изомеров

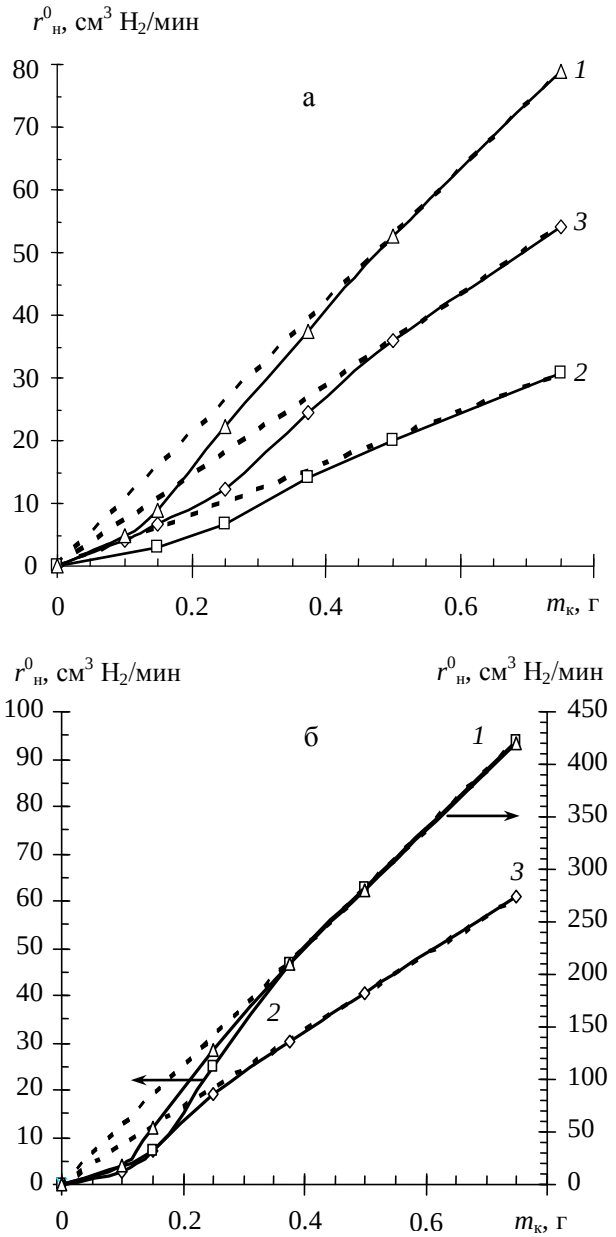


Рис.1. Зависимость наблюдаемой скорости гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты (а) и нитрофенола (б) от количества скелетного никелевого катализатора в среде 2-пропанол–вода (x_2 = 0.68 м. д.): 1 – *орто*; 2 – *мета*; 3 – *пара*
Fig. 1. Dependence of observed hydrogenation rate of isomers of nitrobenzoic acid (a) and nitrophenol (b) on skeleton nickel catalyst amount into 2-propanol-water (x_2 = 0.68 m. p.): 1 – *ortho;* 2 – *meta;* 3 – *para*

НБК и НФ. Очевидно, что в отсутствии дезактивации катализатора должна наблюдаться линейная зависимость наблюдаемой скорости реакции от массы катализатора в реакционной системе. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при гидрогенизации изомеров как НБК, так и НФ пропорциональная зависимость наблюдается только при количествах скелетного никеля ($m_к$) более 0.4 г на 100 см^3 жидкой фазы, а при низком содержании катализатора в некоторых случаях отклонение скорости погло-

щения водорода от линейной зависимости может достигать 70 %.

Известно, что нитросоединения активируются в поверхностном слое контакта за счет дативного переноса электронов от активных центров поверхности катализатора на связь азот-кислород нитрогруппы. Не исключено, что процесс адсорбции может сопровождаться разрывом связи N–O, и гидрогенизация будет протекать через многократные циклы окисления - восстановления поверхности металла [11-13]. Интенсивное взаимодействие нитрогруппы с адсорбированным водородом в начальной фазе реакции вызывает резкий дефицит водорода в поверхностном слое, вследствие чего возможно образование поверхностных и фазовых оксидов никеля и уменьшение величины активной поверхности скелетного никеля. Авторами работы [14, 15] экспериментально доказано, что характер изменения скорости реакции гидрогенизации замещенных нитробензолов аналогичен изменению удельной поверхности скелетного никелевого катализатора.

Непосредственное определение степени окисления активной поверхности металла при гидрогенизации нитросоединений в условиях жидкофазной гидрогенизации представляется весьма сложной экспериментальной задачей. Существующая методика, включающая определение активной поверхности металла по хемосорбции кислорода до и после процесса гидрогенизации, весьма трудоемка и требует наличия специального оборудования [16]. Кроме того, не исключено протекание побочных процессов окисления поверхности катализатора при переносе из реактора и его дополнительной отмывки от растворителя, что существенно снижает воспроизводимость и достоверность экспериментальных результатов. Практически значимой задачей является разработка экспресс-методики для количественной оценки степени дезактивации никелевого катализатора при гидрогенизации замещенных нитробензолов, исключающей экспериментальное определение величины активной поверхности металла.

Первоначально предполагалось, что оценка степени дезактивации может быть проведена по изменению каталитической активности скелетного никеля до и после восстановления нитросоединения. Известно [17-19], что за исходную активность катализатора можно принять начальную скорость гидрогенизации натриевой соли малеиновой кислоты для водных растворов или диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК) для водно-спиртовых сред различного состава. Указанные соединения гидрируются без образования промежуточных и побочных продуктов, не окисляют поверхность скелетного никеля и не вступают с ним в химические взаимодействия.

Согласно приведенной на рис. 2 зависимости, скорость гидрогенизации ДЭМК в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава линейно зависит от массы катализатора. В связи с этим можно полагать, что основной причиной резкого снижения скорости гидрогенизации изомеров НБК и НФ при малом содержании катализатора в реакторе является высокая окислительная способность нитрогруппы.

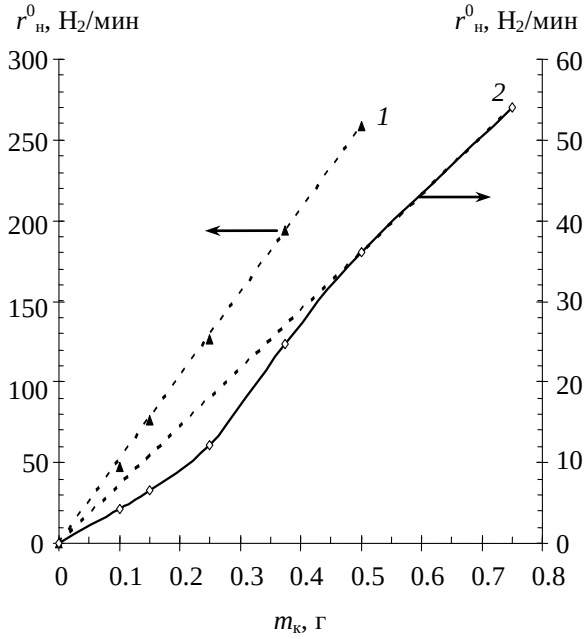


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой скорости гидрогенизации ДЭМК (1) и *пара*-нитробензойной кислоты (2) от массы катализатора

Fig. 2. Dependence of observed hydrogenation rate of diethyl ether of maleic acid (1) and *para*-nitrobenzoic acid (2) on catalyst amount

В результате предварительных исследований было установлено, что при последовательных вводах нескольких порций ДЭМК на одной и той же порции катализатора скорость поглощения водорода снижается за счет образования продукта гидрирования исходного эфира. Скорость гидрогенизации ДЭМК также резко снижается и в присутствии продукта восстановления исходного нитробензола – соответствующего аминопроизводного.

Таким образом, изменение каталитической активности скелетного никеля простым сопоставлением скоростей гидрогенизации ДЭМК до и после восстановления нитросоединения является неоднозначным и может привести к ошибочным выводам. С целью корректной оценки степени дезактивации никелевого катализатора в условиях гидрогенизации замещенных нитробензолов не-

обходимо учесть изменение наблюдаемой скорости реакции ДЭМК как за счет влияния продукта гидрирования самого эфира, так и продукта восстановления исследуемого нитробензола в двух независимых опытах: гидрирование ДЭМК в первом опыте необходимо проводить в присутствии аминосоединения, а во втором – после восстановления нитросоединения. Количество моль амина, предварительно внесенного в реактор, должно соответствовать количеству моль исходного гидрируемого нитросоединения. В этом случае степень дезактивации катализатора (d) можно рассчитать как:

$$d = \frac{r^{AM} - r^{НБ}}{r^{AM}} \cdot 100\%,$$

где r^{AM}, $r^{НБ}$ – начальные скорости гидрогенизации ДЭМК в присутствии аминосоединения и после восстановления нитросоединения, соответственно.

В таблице приведены результаты оценки снижения каталитической активности скелетного никеля, проведенные по предлагаемой методике, а также величины относительного отклонения экспериментальной зависимости $r^0_н = f(m_к)$ от линейной зависимости (δ) при гидрогенизации изомеров НБК и НФ. Анализ полученных данных показал, что значения величин *d* и δ изменяются симбатно. Например, при гидрогенизации *n*-нитробензойной кислоты на 0.25 г скелетного никеля снижение его каталитической активности составляет 40 %, а отклонение от линейной зависимости – 32 %, при этом на 0.1 г катализатора, указанные величины возрастают до 53 % и 42 %, соответственно. Таким образом, предложенная методика позволяет проводить количественную оценку степени дезактивации скелетного никеля при жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов весьма корректно.

Экспериментально установлено, что скелетный никель наиболее сильно теряет активность при гидрогенизации нитробензойных кислот. Степень дезактивации катализатора при гидрогенизации изученных производных нитробензола изменяется в следующем порядке:

для изомеров НБК: *пара-* > *мета-* > *орто-*;

для изомеров НФ: *орто-* > *мета-* > *пара-*.

Различная последовательность изменения дезактивации катализатора при гидрогенизации изомеров НБК и НФ обусловлена природой заместителя. Как уже отмечалось, адсорбция нитросоединений происходит по типу донорно-акцепторного переноса электронов от поверхности металла на НСМО связи N–O нитрогруппы. Электроноакцепторная группа –COOH, уменьшая электронную плотность в бензольном кольце, способствует переносу, в то время как электронодонорный заместитель –OH, увеличивая электронную плотность на нитрогруппе, уменьшает вероятность переноса электронов от катализатора к адсорбированной нитрогруппе замещенного нитробензола. Следовательно, введение в состав молекулы гидрируемого соединения карбоксильной группы будет усиливать, а фенильной, напротив, понижать адсорбционную способность замещенного нитробензола. При протекании гидрогенизации в области сильного диффузионного торможения по водороду, дезактивирующее действие НБК по сравнению с НФ должно быть выше, что полностью согласуется с полученными данными.

Таблица

Степень дезактивации скелетного никеля (*d*) и отклонения скорости гидрогенизации от прямолинейной зависимости (*δ*) для изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола

***Table.* Degree of skeleton nickel catalyst deactivation (*d*) and deviation of hydrogenation rate from rectilinear dependence (*δ*) for isomers of nitrobenzoic acid (NBA) and nitrophenol (NP)**

Исходное соединение	изомер	параметр, %	$m_к$, г			
			0.1	0.15	0.25	0.375
НБК	*орто-*	d,	36	18	12	1
		δ	52	43	15	1
	мета-	d	-*	20	19	4
		δ	-*	51	37	10
	пара-	d	53	44	40	4
		δ	42	39	32	9
НФ	*орто-*	d	48	46	35	2
		δ	68	54	9	0
	мета-	d	-*	41	15	9
		δ	-*	63	20	0
	пара-	d	71	19	13	7
		δ	69	40	5	0

Примечание: * в данных условиях *мета*-изомеры НБК и НФ не восстанавливаются

Note: * the metha-isomers of NBA and NP are not reduced at given conditions

Предложенная методика оценки степени дезактивации скелетного никеля в условиях гидрогенизации замещенных нитробензолов позволяет обосновано подходить к выбору оптимального количества гетерогенного катализатора в системе. Создание условий проведения реакций гидрогенизации различных соединений при сохранении постоянства удельной скорости процесса будет обеспечивать высокие степени конверсии исходных соединений и максимальную производительность катализатора при сохранении высокой каталитической активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Темкин О.Н.** Каталитическая химия. М.: Химия. 1996. 438 с.;
Tyomkin O.N. Catalytic chemistry. M.: Khimia. 1996. 438 p. (in Russian).
2. **Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М.** Технология нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1985. 599 с.;
Adelson S.V., Vishnyakova T.P., Paushkin Ya.M. Technology of petrochemical synthesis. M.: Khimia. 1985. 599 p. (in Russian).
3. **Чарушин В.Л.** // Соросов. образов. журнал. 2000. Т. 6. № 3. С. 64-72;
Charushin V.L. // Sorosov. obrazov. Zhurnal. 2000. V. 6. N 3. p. 64-72 (in Russian).
4. **Rafiq K.A., Mohammad K.K., Shahnaz P.** // J. Pharm. and Biomed. Anal. 2002. V. 29. N 4. P. 723-727.
5. **Abdullaev M.G., Klyuev M.V.** // Pharm. Chem. J. 2005. V. 39. N 12. P. 655-657.
6. **Jurgen H.** (ed) Encyclopedia of Industrial Chemistry. Ullmann's. Wiley. Florida. 1985. 563 p.
7. **Боресков Г.К.** Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986. С. 38-154;
Boreskov G.K. Heterogeneous catalysis. M.: Nauka. 1986. p. 38-154 (in Russian).
8. **Шмонина В.П.** Труды II Всес. конф.: Каталит. реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука. 1967. С. 134-138;
Shmonina V.P. Proceedings of II all Russian. Conf.: Catalitic Reaction in liquid phase. Alma-Ata: Nauka. 1967. P. 134-138 (in Russian).
9. **Лефедова О.В., Прохорова С.Н.** Межвуз. сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1985. С. 61-65;
Lefyodova O.V., Prokhorova S.N. Interuniversity Paper Collection. Queistions of kinetics and catalysis. Ivanovo. 1985. P. 61-65 (in Russian).
10. **Фасман А.Б.**, **Сокольский Д.В.** Структура и физ.-хим. свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата: Наука. 1968. 176 с.;
Fasman A.B., Sokolskiy D.V. Structure and phys.-chem. properties of skeleton catalysts. Alma-Ata: Nauka. 1968. 176 p. (in Russian).
11. **Шмонина В.П.** Труды ин-та хим. наук АН КазССР: Кинетика и катализ. Алма-Ата. 1966. Т. 14. С. 78-105;
Shmonina V.P. Proceedings of institute of chemical science of AN KazSSR: Kinetiks and catalysis. Alma-Ata. 1966. V. 14. P. 78-105 (in Russian).
12. **Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M.** // Chem. Commun. 2005. P. 522-524.
13. **Horanyi G., Vertes G. //** J. Electroanal. Chem. 1973. V. 43. N 13. P. 441-446.
14. **Лефёдова О.В. и др.** Межвуз. сб. Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1979. С. 55-58;
Lefyodova O.V. et al. Interuniversity Paper Collection. Queistions of kinetics and catalysis. Ivanovo. 1979. P. 55-58 (in Russian).
15. **Лопаткин Е.В., Лефедова О.В., Комаров А.А. //** Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 85-88;
Lopatkin E.V., Lefjodova O.V., Komarov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 4. P. 85-88 (in Russian).
16. **Немцева М.П. и др.** // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1571-1575;
Nemzeva M.P. et al. // Zhurn.. Phys. Khimii. 2004. V. 78. N 9. P. 1571-1575 (in Russian).
17. **Улитин М.В., Гостикин В.П.** // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9.С. 2266-2268;
Ulitin M.V., Gostikin V.P. // Zhurn. Phys. Khimii. 1985. V. 59. N 9. P. 2266-2268 (in Russian).
18. **Гостикин В.П. и др.** Межвуз. сб. Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1978. С. 6;
Gostikin V.P. et al. // Interuniversity Paper Collection. Queis-tions of kinetics and catalysis. Ivanovo. 1978. P. 6.
19. **Alzaydien A.S.** // J. Applied Sci. 2005. V. 5. N 1. P. 182-186.

Кафедра физической и коллоидной химии

УДК 66.095:661.721

Л.Н. Морозов, С.В. Махонько, П.С. Павличенко, М.С. Попов

ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНЕСЕННЫХ КОНТАКТОВ $CuO/K_2O/SiO_2$ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА

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

Исследованы каталитические свойства нанесенных медьсодержащих контактов $CuO/K_2O/SiO_2$ в реакции дегидрирования метанола. Показано, что процесс выхода катализатора на стационарный режим работы достаточно длителен и сопровождается изменением его селективности от метилформиата к формальдегиду. Результаты интерпретированы в рамках представлений об изменении поверхности восстанавливающегося медного компонента катализатора и образовании поверхностных углеводородных частиц с участием оксида калия.

Ключевые слова: метанол, формальдегид, метилформиат, гетерогенный катализ

Как известно [1, 2], в реакционных средах оксидный катализатор претерпевает существенные превращения, которые заключаются как в изменении состояния поверхности, так и фазового состава твердого тела. Характер и длительность данных нестационарных процессов определяется конкретной системой: «твердое вещество – газовая среда». Задача усложняется тем, что по мере проявления каталитических свойств, состав газовой фазы начинает изменяться и, соответственно, изменяются закономерности реакции формирования твердого тела, то есть проявляется эффект обратной связи, которая может быть как положительной, так и отрицательной [2]. При расположении катализатора в виде достаточно длинного слоя, эффекты работы катализатора в начале слоя, очевидно, скажутся на закономерностях формирования последующих слоев, так как они будут находиться в несколько иной газовой атмосфере. Данные явления обусловливают протекание достаточно сложного процесса формирования объема загрузки катализатора как в промышленном реакторе, так и в лабораторных условиях. Однако, если проводить эксперименты с различными объемами катализатора, то, в известной мере, можно контролировать и промежуточное состояние объекта по длине слоя катализатора. Поэтому в настоящем эксперименте активность нанесенных медьсодержащих катализаторов определяли при различных объемах загрузки реактора и ступенчатом подъеме температуры от 150 до 350°С.

Модельные катализаторы готовили путем пропитки аммиачно-карбонатным раствором меди мелкой фракции пористого силикагеля (КСК), который предварительно модифицировали карбонатом калия с целью увеличения основности поверхности. Активность образцов измеряли в проточной микрокаталитической установке. В качестве исходных газовых смесей использовали: смесь ~4.5% метанола в аргоне, а также смеси, где часть газа-носителя заменяли на монооксид углерода (~30 %), которую далее обозначали как $CH_3OH/(Ar+CO)$ [3]. В качестве органических продуктов реакции идентифицированы: диметиловый эфир, метилформиат и формальдегид, образование которых можно описать следующими уравнениями химической реакции:

$$2\ CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \quad (1)$$

$$2\ CH_3OH \rightarrow CH_3OCOH + 2H_2 \quad (2)$$

$$CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2 \quad (3)$$

Образование данных веществ при конверсии метанола отмечалось нами ранее на нанесенных медь- и молибденсодержащих катализаторах, где в качестве носителя использовали активный оксид алюминия [4], однако соотношение между продуктами весьма существенно отличается, в частности, на модифицированном оксиде кремния значительно возрастает доля формальдегида. Процесс выхода на стационарное значение активности для катализаторов данного типа оказался довольно длительным и сопровождающимся перераспределением продуктов дегидрирования метанола от метилформиата к формальдегиду.

При добавлении в исходную смесь монооксида углерода существенно изменяется как длительность процесса формирования стационарного состояния катализатора, так и конечная производительность катализатора по отдельным продуктам. Активность катализатора в отношении метилформиата начинает проявляться при существенно более низких температурах ~220°С. При повышении температуры до 300°С производительность по метилформиату увеличивается, а при

более высоких температурах, при выдержке катализатора в реакционной смеси, она постепенно уменьшается вплоть до полного отсутствия продукта на выходе из реактора. При этом существенно возрастает производительность катализатора по формальдегиду. Скорость образования диметилового эфира на данных катализаторах существенно ниже, но также несколько изменяется при формировании контакта в реакционной среде (рис. 1). Опыты с большей загрузкой катализатора, в общем, подтверждают данные результаты, более того, процесс формирования стационарного состояния катализатора растягивается на существенно более длительное время (таблица). В связи с этим, при постановке эксперимента активность катализатора измеряли в течение нескольких дней со ступенчатым подъемом температуры до 350°С и последующим охлаждением – далее один цикл измерения называли проходом измерения каталитической активности.

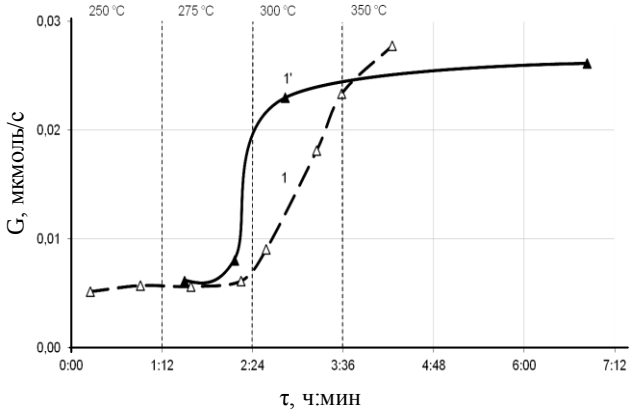


Рис.1. Изменение производительности катализатора (G) $CuO/K_2O/SiO_2$ (m=0.02 г) при формировании в среде $CH_3OH/(Ar+CO)$ от времени процесса (τ), 1,2,3 – первый проход при измерении каталитической активности, 1',2',3' – второй проход, 1,1' - метилформиат, 2,2' – формальдегид, 3,3' – диметиловый эфир

Fig. 1. The change in $CuO/K_2O/SiO_2$ (m= 0.02 g) catalyst productivity (G) in CH_3OH/ (Ar+CO) medium vs time (τ), 1, 2, 3-the first pass accompanied with the change in catalyst activity; 1',2',3'- the second pass; 1,1'-methylformiate; 2,2'-formaldehyde; 3,3'- dimethyl ether

За время выдержки катализатора при температурах 300-350°С в течение 2 ч минимальная навеска катализатора $CuO/K_2O/SiO_2$ (5,2 мас.%Cu, *m*=0.01 г) выходит на стационарный режим работы. При вторичном проходе, при низкой температуре производительность катализатора по формальдегиду оказывается более высокой, а при повышенной - она остается на ранее достигнутом уровне (рис. 2). Удельная производительность катализатора по формальдегиду составляет примерно ~2,5 мкмоль/с·г, а общая степень переработки метанола ~25%, что существенно ниже таковой в отсутствие монооксида углерода, то есть наблюдается улучшение селективности процесса в отношении формальдегида за счет уменьшение доли маршрутов реакции с переработкой метанола до метилформиата и легких газов [3, 5]:

$$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2. \quad (4)$$

Таблица

Каталитические свойства образца $CuO/K_2O/SiO_2$ (5.2 %Cu) при дегидрировании и дегидратации метанола

***Table.* Catalytic properties of $CuO/K_2O/SiO_2$ (5.2 %Cu) sample during dehydrogenation and dehydration of methanol**

Исходная газовая смесь и объем загрузки катализатора, г	Время выхода катализатора на стационарную активность, ч	Степень конверсии метанола при 350°С, %	Производительность катализатора при 350°С, реактора, мкмоль/с / удельная, мкмоль/с·г	
			формальдегид	диметиловый эфир
CH_3OH/Ar				
0.01	~2	40.5	0.024 / 2.416	0.014 / 1.484
0.02	~4	91.5	0.011 / 0.578	0.009 / 0.441
0.04	~8	100.0	0.003 / 0.087	0.007 / 0.190
$CH_3OH/(Ar+CO)$				
0.01	~4	21.0	0.026 / 2.600	0.010 / 1.002
0.02	~7	26.5	0.041 / 2.050	0.014 / 0.714
0.04	~15	20.0	0.046 / 1.156	0.009 / 0.217

Увеличение загрузки катализатора до 0.04 г. еще в большей степени удлиняет процесс его формирования. После третьего прохода метилформиат в продуктах исчезает при 300°С, а удельная производительность катализатора по формальдегиду оказывается ниже величины, полученной для маленькой навески катализатора. В то же время общая степень переработки метанола в среде с высокой концентрацией монооксида углерода остается на низком уровне, тогда как при ее отсутствии метанол конвертируется полностью. Удельная производительность катализатора по идентифицированным продуктам уменьшается с увеличением объема загрузки, что может быть обусловлено как кинетическими закономерностями целевой реакции, так и протеканием побочных маршрутов.

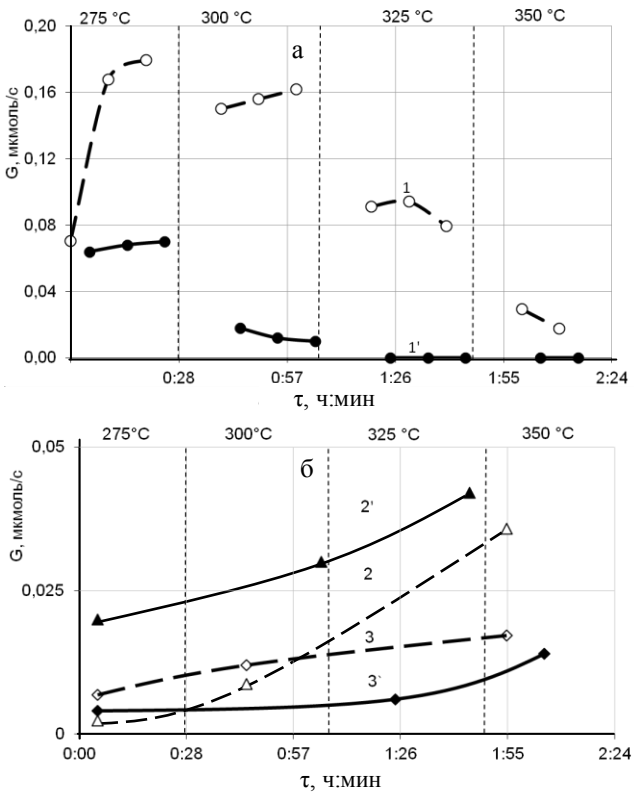


Рис. 2. Изменение активности катализатора $CuO/K_2O/SiO_2$ (m=0.01 г) по формальдегиду (G) при формировании в среде $CH_3OH/(Ar+CO)$ от времени процесса (τ), 1,1' – первый и второй проходы измерения

Fig. 2. The change in $CuO/K_2O/SiO_2$ catalyst activity (m=0.01 g) on formaldehyde (G) at forming in $CH_3OH/$ (Ar+CO) medium vs time (τ), 1,1'- the first and the second pass of measurements

Степень влияния концентрации монооксида углерода в газовой смеси на производительность объема загрузки катализатора для формальдегида оказывается существенно выше по сравнению с диметиловым эфиром – удельная активность катализатора по формальдегиду снижается значительно меньше (таблица), что, очевидно, обуславливается механизмом каталитической реакции. Химизм реакции на поверхности катализатора предполагает последовательное дегидрирование молекулы метанола с образованием метокси (CH_3O-) и формильных (CH_2O-) групп [6], первые из них являются промежуточными группировками (интермидиатами) для диметилового эфира, а вторые – для формальдегида. Формильные частицы, взаимодействуя с поверхностными гидроксидами, переходят в более устойчивые поверхностные формиатные группы (CHO_2-). Формиатные группы, в свою очередь, являются интермидиатами в реакции паровой конверсии монооксида углерода [7]. Поэтому увеличение их концентрации, в результате повышения парциального давления монооксида углерода в реакционной смеси, ведет к снижению скорости перехода формильных частиц в формиат и более интенсивному протеканию целевого маршрута образования формальдегида.

В восстановительной газовой атмосфере происходит понижение степени окисления медного компонента катализатора, причем в зависимости от глубины его химической связи с оксидным носителем, конечные состояния меди весьма различаются [8]. При температуре ~250°C начинается заметное восстановление оксида меди, химически связанного с силикатным носителем, что сопровождается ростом производительности катализатора по метилформиату. При высокой температуре происходит глубокое восстановление силикатных соединений меди, сопровождающееся спеканием металлической меди и дезактивацией катализатора – при вторичном проходе активность по метилформиату оказывается существенно более низкой (рис. 1). В данной системе как метанол, так и продукты его разложения – водород и монооксид углерода, для оксида меди являются восстановительными реагентами, хотя и с различной химической активностью. Несмотря на повышение парциального давления монооксида углерода в реакционной смеси и увеличение скорости реакции восстановления, время выхода катализатора на стационарный режим в отношении формальдегида оказывается более длительным (таблица). Поэтому для данного маршрута каталитической реакции изменение состояния медного компонента не является единственным определяющим фактором. Поскольку в отсутствие калия в данных контактах образование формальдегида при дегидрировании метанола не происходит, следует допустить, что оксидные соединения калия выполняют роль активного компонента, но вкупе с восстановленной медью, т.к. каталитические свойства образцов типа K_2O/SiO_2 в отношении формальдегида значительно ниже. Реакции образования алкоголятов и формиатов при взаимодействии спиртов и монооксида углерода с оксидами щелочных металлов, которые применяются в качестве катализаторов жидкофазного катализа, в общем, хорошо известны [9]. По всей видимости, для изучаемой в настоящей работе системы $CuO/K_2O/SiO_2$ процесс формирования подобных поверхностных соединений в условиях каталитической реакции оказывается достаточно длительным, причем снижение концентрации исходного реагента – метанола, и повышение концентрации продукта – формальдегида уменьшает его скорость.

Таким образом, довольно длительный процесс формирования стационарного состояния катализатора $CuO/K_2O/SiO_2$ в реакционной среде процесса конверсии метанола с целью получения

формальдегида сопровождается изменением селективности реакции дегидрирования от метилформиата к формальдегиду, что, вероятно, обусловлено уменьшением поверхности восстановленного медного компонента и образованием поверхностных формиатных частиц с участием оксида калия.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Боресков Г.К.** Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986. 304 с.;
   Boreskov K.G. Heterogeneous Catalysis. M.. Nauka. 1986. 304 p. (in Russian).
2. **Розовский А.Я.** Катализатор и реакционная среда. М.: Наука. 1988. 304 с.;
   Rozovskiy A.Ya. Catalyst and the Reaction Medium. M. Nauka. 1988. 304 p. (in Russian).
3. **Сенников А.А., Морозов Л.Н., Ляхин Д.В.**// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 9. С.129-132;
   Sennikov A.A., Morozov L.N., Lyakhin D.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 9. P. 129-131 (in Russian).
4. **Сенников А.А., Морозов Л.Н., Шкарина Я.В.**// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып.7. С. 129-131;
   Sennikov A.A., Morozov L.N., Shkarina Ya.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 129-131 (in Russian).
5. **Горшков С.В., Лин Г.И., Розовский А.Я.** Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. №3. С. 372-375;
   Gorshkov S.V., Lin G.I., Rozovskiy A.Ya. // Kinetika i Katalys. 1999. V. 40. N 3. P. 372-375 (in Russian).
6. **Choi Y., Stenger H.G.** // Applied Catalysis. 2002. V. 38. N 4. P. 259-269.
7. **Давыдов А.А.** ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука. 1984. 242 с.;
   Davydov A.A. IR Spectroscopy in Oxide Surface Chemistry. Novosibirsk: Nauka. 1984. 242 p. (in Russian).
8. **Denis B. et al.** // Applied Catalysis. 1987. V. 30. N 2. P. 353-363.
9. **Терней А**. Современная органическая химия. М.: Мир. 1981. Т. 1. 659 с.;
   Terney A. Modern Organic Chemistry. M: Mir. 1981. V.1. 659 p. (in Russian).

Кафедра технологии неорганических веществ

УДК 541.138

Т.П. Петрова, Е.Е. Стародубец, С.В. Борисевич, А.М. Шапник

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ВИСМУТА(III) ИЗ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРА-АЦЕТАТНО-ТИОКАРБАМИДНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)
e-mail: estarodubets@yandex.ru, manushya@inbox.ru

Методом вольтамперометрии изучено электровосстановление ионов висмута(III) из растворов, содержащих этилендиаминтетраацетат-ионы и тиокарбамид. Определены условия формирования в объеме раствора комплексов с разнородными лигандами. Установлено, что комплекс [BiEdtaThio]$^-$, являющийся электрохимически активной формой, разряжается с большей скоростью по сравнению с комплексом [BiEdta]$^-$. Дано обоснование полученных результатов в рамках современной теории внешнесферного переноса заряда с использованием квантово-химических расчетов.

Ключевые слова: вольтамперометрия, электровосстановление, висмут, комплексы, тиокарбамид, этилендиаминтетраацетат-ионы, квантово-химические расчеты

В настоящее время проводятся многочисленные исследования по изучению электроосаждения висмута из кислых растворов различного состава. В отсутствие комплексообразующих веществ исследования проводят при pH 1.0 на фоне азотной, хлороводородной, хлорной кислот или при pH 4.0 с ацетатным буфером [1-7]. Перспективными и менее опасными для окружающей среды являются электролиты, содержащие различные комплексообразующие агенты. Поскольку число лигандов, пригодных для осаждения висмута ограничено, то широкая возможность открывается при использовании одновременно двух или более различных по природе лигандов.

В настоящей работе представлены результаты исследования системы, содержащей ионы Bi(III) и одновременно два лиганда: Edta^{4-}-ион,

тиокарбамид, которые часто используются в прикладной гальванотехнике [8-12].

Согласно литературным данным [13], этилендиаминтетраацетатный комплекс висмута(III) $[BiEdta]^-$ может сравнительно легко присоединять тиокарбамид. Образование комплекса с разнородными лигандами $[BiEdtaThio]^-$ наиболее вероятно при 4<pH<7 [13]. При pH<4 происходит образование протонированных комплексов [BiHEdta], а при pH>7 – гидроксоэтилендиаминтетраацетатных комплексов $[BiEdtaOH]^{2-}$. Поэтому электрохимические измерения проведены в растворах при pH 6.0. Методика снятия вольтамперных кривых подробно описана в [14]. Все потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Растворы готовили на бидистиллированной воде, используя реактивы: Bi_2O_3 ("х.ч."); $HClO_4$ ("х.ч."); дважды перекристаллизованный тиокарбамид $(NH_2)_2CS$ ("ч.д.а."), динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты Na_2H_2Edta в виде стандарт-титра, перекристаллизованный $NaNO_3$ ("ч.д.а."). Раствор перхлората висмута(III) готовили растворением навески оксида висмута(III) в хлорной кислоте. В качестве фонового электролита использовали 0.5 М раствор нитрата натрия. Измерения кислотности электролитов проводили с точностью ±0.05 единиц pH при температуре 20±0.1°С на приборе pH-150М со стеклянным электродом ЭС-10601/7, предварительно отградуированным по стандартным буферным растворам.

Концентрация хлората висмута во всех растворах поддерживалась постоянной и равной 0.01 М; соотношение концентраций $C_{Bi(III)}:C_{Edta^{4-}}$ составляло 1 : 2.

Первоначально была записана вольтамперограмма (ВА) катодного восстановления ионов Bi(III) из раствора, содержащего хлорат висмута на фоне 0.5 М $NaNO_3$. Для предотвращения гидролиза раствор закисляли до pH 0.8. При большем значении pH в растворе выпадает осадок $Bi(OH)_3$. Введение в указанный раствор Na_2H_2Edta приводит к смещению стационарного потенциала висмутового электрода к более отрицательным значениям, что объясняется образованием комплексов $[BiEdta]^-$. Соответственно происходит значительное изменение и в потенциалах разряда ионов Bi(III). Для аква- и этилендиаминтетраацетатного комплексов висмута(III) потенциалы пиков равны -0.012 В и -0.64 В соответственно при V = 0.010 В/с. Существенное различие этих значений свидетельствует о высокой устойчивости этилендиаминтетраацетатных комплексов висмута.

При введении Thio (0.01…0.15 М) в раствор, содержащий этилендиаминтетраацетатный комплекс Bi(III), бестоковый потенциал висмутового электрода смещается в область отрицательных значений, что может указывать на формирование комплекса с разнородными лигандами. Согласно литературным данным [13, 15, 16], во внутреннюю координационную сферу комплекса $[BiEdta]^-$ могут внедряться одна или две молекулы Thio. Для определения числа молекул тиокарбамида n_{Thio}, координируемых с ионами Bi(III), использовано уравнение [17] и построена графическая зависимость в координатах $\varphi - \lg C_{Thio}$. Рассчитанное по наклону полученной прямой значение n равно 0.6, на основании чего можно сделать вывод, что в растворе сосуществуют комплексы $[BiEdta]^-$ и $[BiEdtaThio]^-$.

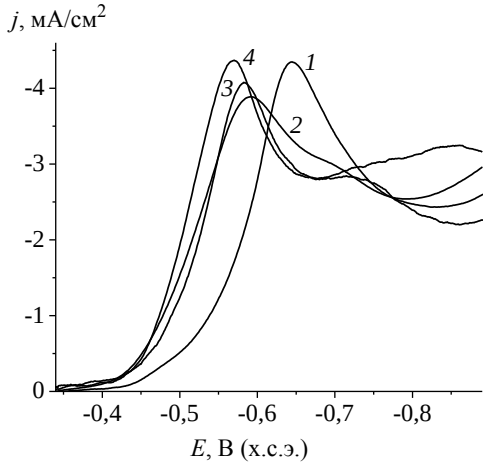


Рис. 1. Катодные вольтамперограммы висмутового электрода для раствора (моль/л): $Bi(ClO_4)_3$ – 0.01, Na_2H_2Edta – 0.02, $NaNO_3$ – 0.5 с различной концентрацией Thio (моль/л) : 0 (1); 0.01 (2); 0.1 (3); 0.15 (4). V = 0.05 В/с

Fig. 1. Cathodic potentiodynamic curves of the Bi electrode at different concentration of thiourea in the solutions (mol/l): $Bi(ClO_4)_3$ – 0.01, Na_2H_2Edta – 0.02, $NaNO_3$ – 0.5; Thio, (mol/l): 0 (1); 0.01 (2); 0.1 (3); 0.15 (4). V = 0.05 V/s

Вольтамперограммы катодного восстановления комплексов Bi(III) при различной концентрации Thio представлены на рис. 1, из которого видно, что введение Thio приводит к смещению тока пика в область менее катодных потенциалов и увеличению скорости электровосстановления ионов Bi(III). Эти изменения в профиле вольтамперограммы наблюдаются при добавлении в раствор 0.01 М тиокарбамида. При дальнейшем десятикратном увеличении концентрации Thio профиль ВА изменяется незначительно. Согласно литературным данным [13, 15, 16], комплекс с разнородными лигандами формируется в растворе при соотношении концентраций компонентов $C_{Bi(III)}:C_{Edta}:C_{Na_2H_2Edta}:C_{Thio}$=1:1:(1-2). Очевидно, что концентрация тиокарбамида 0.01 М достаточна

для образования комплекса $[BiEdtaThio]^-$ в исследуемом растворе.

Для установления механизма электровосстановления этилендиаминтетраацетатного комплекса висмута(III) $[BiEdta]^-$ и комплекса с разнородными лигандами $[BiEdtaThio]^-$ были сняты вольтамперограммы при различных скоростях развертки потенциала и разном содержании Thio в растворе. Потенциалы пиков вольтамперограмм (E_p) с ростом скорости развертки потенциала смещаются в область отрицательных значений при всех концентрациях Thio, что свидетельствует о необратимом характере переноса заряда. В соответствии с уравнением [18]:

$$\frac{dE_p^k}{d\,lg\,V} = -2.303\frac{RT}{бn_б F} = -\frac{b_k}{2},$$

из зависимости $E_p - \lg V$ (рис. 2) рассчитан тафелевский наклон, величина которого равна 0.102± ±0.004 В. Полученное значение b_k позволяет предположить, что независимо от состава разряжающегося комплекса в суммарной реакции присоединения трех электронов замедленной является стадия переноса первого электрона.

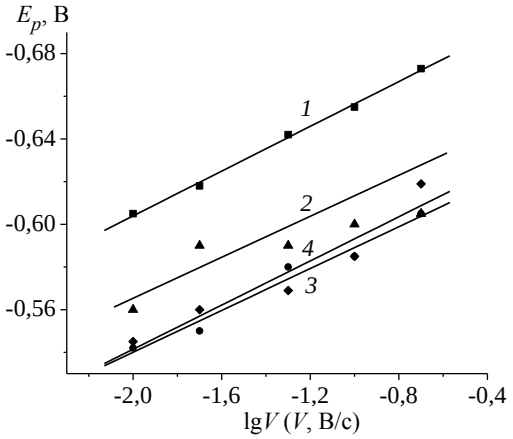


Рис. 2. Зависимость E_p – lg V. Состав раствора (моль/л): $Bi(ClO_4)_3$ – 0.01, Na_2H_2Edta – 0.02, $NaNO_3$ – 0.5; Thio (моль/л): 0 (*1*); 0.01 (*2*); 0.1 (*3*); 0.15 (*4*)

Fig. 2. Plot of E_p against lg V of the solutions (mol/l): $Bi(ClO_4)_3$ – 0.01, Na_2H_2Edta – 0.02, $NaNO_3$ – 0.5; Thio, (mol/l): 0 (*1*); 0.01 (*2*); 0.1 (*3*); 0.15 (*4*)

С целью установления природы пикового тока были построены графические зависимости в координатах $j_p/V^{1/2} - V$. Величина $j_p/V^{1/2}$ практически не зависит от скорости развертки потенциала V, и, по-видимому, разряд этилендиаминтетраацетатного комплекса висмута(III) и комплекса с разнородными лигандами не осложнен протеканием замедленной предшествующей химической реакции.

Как видно из рис. 1, при добавлении в раствор Thio, то есть в условиях формирования комплекса $[BiEdtaThio]^-$, скорость катодного процесса возрастает. Однако по значениям констант устойчивости $\lg\beta(BiEdta^-) = 23.1$ и $\lg\beta(BiEdtaThio^-) = 23.7$, рассчитанным в [13], наиболее устойчивым является комплекс с разнородными лигандами, и, по-видимому, разряд его должен протекать с большей поляризацией.

В литературе описана возможность как ингибирующего, так и ускоряющего действия Thio на процесс восстановления ионов меди(II) при различных потенциалах [19]. По мнению авторов, начальная деполяризация электрода происходит под действием сульфид-иона, который образуется при разложении тиокарбамида. К аналогичному выводу приходят авторы [20] при изучении кинетики электрохимических процессов в системе серебро – раствор тиокарбамида. Ускорение электродных процессов объяснено каталитическим влиянием сульфид-ионов, образующихся в растворе в результате разложения Thio или его деструкции в адсорбированном состоянии.

Нами было предположено, что увеличение скорости электровосстановления комплекса с разнородными лигандами связано с его электронной структурой. Были проведены квантово-химические расчеты изучаемых комплексов $[BiEdta]^-$ и $[BiEdtaThio]^-$ в гидратированном состоянии. Расчеты выполнены с помощью высокоэффективного программного пакета Priroda версии 5.1 [21] методом функционала плотности в версии PBE [22]. Полученные данные о геометрии и структурных параметрах комплексов описаны в [23] и находятся в хорошем согласии с кристаллографическими данными работ [24-26].

Согласно современной теории внешнесферного переноса электрона [27], вероятность элементарного акта реакции в первом приближении пропорциональна квадрату интеграла перекрывания донорной и акцепторной орбиталей восстановителя и окислителя соответственно. В случае катодного электрохимического процесса восстановителем является электрод, а окислителем – разряжающийся комплекс. Таким образом, вероятность элементарного акта переноса электрона, а с ней и скорость катодного процесса должны возрастать с ростом интеграла перекрывания между донорной орбиталью электрода и акцепторной или низшей свободной орбиталью (НСМО) комплекса. Донорная орбиталь электрода в рамках однопараметрической модели желе [27] имеет вид затухающей экспоненциальной функции и одинакова для любых разряжающихся комплексов. Вид НСМО комплексов был получен в результате расчетов и представлен на рис. 3, 4.

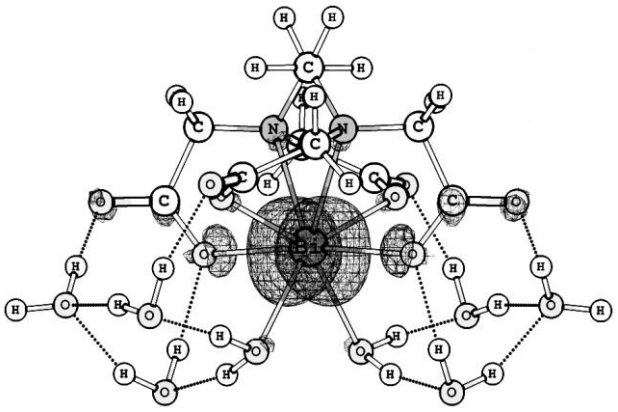


Рис. 3. Низшая свободная акцепторная молекулярная орбиталь комплекса $[BiEdta(H_2O)_2]^-\cdot 6H_2O$
Fig. 3. The lowest unoccupied molecular orbital of $[BiEdta(H_2O)_2]^-\cdot 6H_2O$

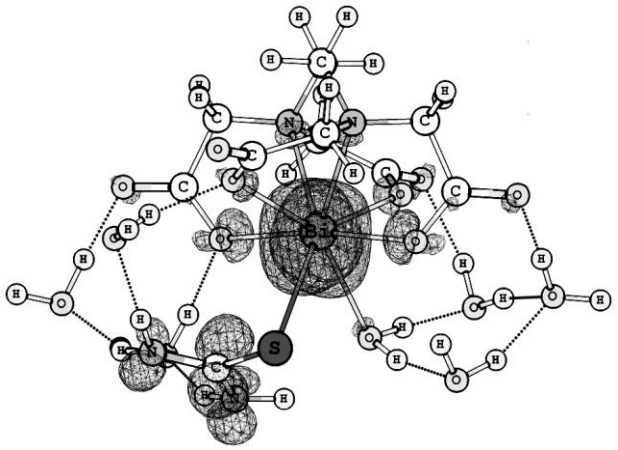


Рис. 4. Низшая свободная акцепторная молекулярная орбиталь комплекса $[BiEdtaThio(H_2O)]^-\cdot 6H_2O$
Fig. 4. The lowest unoccupied molecular orbital of $[BiEdtaThio(H_2O)]^-\cdot 6H_2O$

Как видно из рис. 3, в $[BiEdta]^-$ основной вклад в НСМО вносят атомные орбитали центрального атома, а также «внутренние» атомы кислорода и азота лиганда, непосредственно связанные с комплексообразователем. Подобная форма акцепторной орбитали приводит к ее слабому перекрыванию с эффективной орбиталью катода, являющегося донором электронов, уменьшая вероятность переноса электрона. В $[BiEdtaThio(H_2O)]^-$ наряду с вышеуказанными атомами существенный вклад в НСМО вносят атомы азота и углерода молекулы Thio, то есть происходит частичное смещение НСМО из центра на периферию комплекса (рис. 4). В этом случае интеграл перекрывания донорной и акцепторной орбиталей резко возрастает, в результате чего облегчаются перенос электрона и разряд комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yang M., Hu Z.** // J. Electroanal. Chem. 2005. V. 583. P. 46-55.
2. **Motoyama M., Fukunaka Y., Kikuchi S.** // Electrochem. Acta. 2005. V. 51. P. 897-905.
3. **Pan G.B., Freyland W.** // Electrochem. Acta. 2007. V. 52. P. 7254-7261.
4. **Sandnes E., Williams M.E., Bertocci U.** // Electrochem. Acta. 2007. V. 52. P. 6221-6228.
5. **Chang C.H., Rheem Y., Choa Y.H.** // Electrochem. Acta. 2010. V. 55. P. 743-752.
6. **Vereecken P.M., Rodbell K., Ji C.** // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 121916.
7. **Sadale S.B., Patil P.S.** // Solid States Ionics. 2004. V. 167. P. 273-283.
8. **Jiang S., Huang Y., Luo F.** // Inorg. Chem. Comm. 2003. V. 6. P. 781-785.
9. **Holvoet S., Horny P., Turgeon S.** // Electrochem. Acta. 2010. V. 55. P. 1042-1050.
10. **Поветкин В.В., Шиблева Т.Г.** // Защита металлов. 2006. Т. 42. Вып. 5. С. 557-560;
Povetkin V.V., Shibleva T.G. // Protection of Metals. 2006. V. 42. N. 5. P. 516-519.
11. **Петрова Т.П. и др.** // Защита металлов. 2006. Т. 42. Вып. 4. С. 393-398;
Petrova T.P. et al. // Protection of Metals. 2006. V. 42. N 4. P. 359-364.
12. **Петрова Т.П., Стародубец Е.Е., Матвеева О.С., Шапник А.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 84-88;
Petrova T.P., Starodubets E.E., Matveeva O.S., Shapnik A.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V.53. N 2. P.84-88 (in Russian).
13. **Ершова С.Д., Фридман А.Я., Дятлова Н.М.** // Ж. неорг. хим. 1982. Т. 27. Вып. 10. С. 2510-2514;
Ershova S.D., Fridman A.Ya., Dyatlova N.M. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1982. V. 27. N 10. P. 2510-2514 (in Russian).
14. **Петрова Т.П., Шапник А.М., Рахматуллина И.Ф.** // Вестник Казанского технолог. ун-та. 2006. Вып. 4. С. 121-127;
Petrova T.P., Shapnik A.M., Rakhmatullina I.F. // Vest. Kazan State Technol. Univ. 2006. N 4. P. 121-127 (in Russian).
15. **Бабушкина Т.А., Ковалева Е.В, Климова Т.П., Земнухова Л.А., Крайнова Н.Ю.** // Коорд. химия. 2004. Т. 30. Вып. 8. С.592-595;
Babushkina T.A., Kovaleva E.V., Klimova T.P., Zemnukhova L.A., Krainova N.Yu. // Rus. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. N 8. P. 555-558.
16. **Давидович Р.Л., Герасименко А.В., Ковалева Е.В.** // Ж. неорг. хим. 2001. Т. 46. Вып. 4. С. 623-628;
Davidovich R.L., Gerasimenko A.V., Kovaleva E.V. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2001. V. 46. N 4. P. 623-628 (in Russian).
17. **Кравцов В.И.** Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия. 1985. 208 с.;
Kravtsov V.I. Equilibrium and kinetics of electrode reactions of metal complexes. L.: Khimiya. 1985. 208 p. (in Russian).
18. **Козин Л.Ф.** Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев: Наукова Думка. 1989. 464 с.;
Kozin L.F. Electrodeposition and dissolution of multivalency metals. Kiev: Naukova Dumka. 1989. 464 p. (in Russian).
19. **Титова В.Н., Смирнова С.А., Ваграмян А.Т.** // Электрохимия. 1974. Т. 10. Вып. 5. С. 734-738;
Titova V.N., Smirnova S.A., Vagramyan A.T. // Elektrokhimiya. 1974. V. 10. N 5. P. 734-738 (in Russian).
20. **Бек Р.Ю., Шураева Л.И.** // Электрохимия. 1997. Т. 33. Вып. 6. С. 636-642;
Beck R.Yu, Shuraeva L.I. // Elektrokhimiya. 1997. V. 33. N 6. P. 636-642 (in Russian).

21. **Laikov D.N.** // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151-156.
22. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
23. **Борисевич С.В., Стародубец Е.Е., Петрова Т.П.** // Вестник Казанского технолог. ун-та. 2010. Вып. 9. С. 75-79;
Borisevich S.V., Starodubets E.E., Petrova T.P. // Vest. Kazan State Technol. Univ. 2010. N 9. P. 75-79 (in Russian).
24. **Школьникова Л.М., Суяров К.Д., Давидович Р.Л.** // Коорд. химия. 1991. Т. 17. Вып. 2. С. 253-261.
Shkolnikova L.M., Suyarov K.D., Davidovich R.L // Koord. Khimiya. 1991. V. 17. N 2. P. 253-261 (in Russian).
25. **Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Позняк А.Л.** // Ж. неорг. хим. 1999. Т. 44. Вып. 5. С. 727-742;
Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Poznyak A.L. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1999. V. 44. N 5. P. 727-742 (in Russian).
26. **Давидович Р.Л., Герасименко А.В., Логвинова В.Б.** // Ж. неорг. хим. 2003. Т. 48. Вып. 1. С. 62-68;
Davidovich R.L., Gerasimenko A.V., Logvinova V.B. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2003. V. 48. N 1. P. 62-68 (in Russian).
27. **Kuznetsov A.M.** Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology: Physical Mechanisms of Elementary Processes and an Introduction to the Theory. Berkshire: Gordon and Breach Science Publishers. 1995. 622 p.

Кафедра неорганической химии

УДК 661.183.7

В.А. Белецкая, Е.Л. Румянцева

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ КОЛЛОИДНОЙ КРЕМНЕКИСЛОТЫ В ТЕХНОГЕННЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

(Белгородский государственный университет)
e-mail: beletskaya@bsu.edu.ru, proskurinaE@yandex.ru

Показано, что разложение высокоосновных сталеплавильных шлаков кислотами сопровождается сложными коллоидно-химическими процессами, включающими выделение коллоидной кремнекислоты, нейтрализационную коагуляцию катионами техногенного раствора с образованием соответствующих гидросиликатов, их гидролиз, а также образование геля. Осуществлен сравнительный анализ особенностей структурообразования коллоидной кремнекислоты в техногенных солевых растворах.

Ключевые слова: золь кремнекислоты, структурообразование, нейтрализационная коагуляция, вязкость, гель

ВВЕДЕНИЕ

Согласно литературным данным известно, что основным химическим процессом золь-гель технологии при получении материалов на основе кремнезема является поликонденсация [1, 2]. Процесс поликонденсации, а также влияние на его скорость величины pH, концентрации мономера, температуры, примесей электролитов хорошо исследованы при получении кремниевой кислоты из силиката натрия [3]. Однако экспериментальные данные о протекании коллоидно-химических процессов в растворах кремниевых кислот, полученных разложением минеральных ортосиликатов сильными кислотами, практически отсутствуют. Исследование этих процессов представляет несомненную научную и практическую значимость, потому как позволит не только управлять ходом золь-гель процесса, но и, в зависимости от назначения, получать продукт с заранее заданными свойствами.

Комплексный анализ сталеплавильных шлаков позволил обосновать возможность их химической переработки [4, 5, 6]. Нами было показано, что кислотная обработка высокоосновного шлака позволяет получить как минимум два продукта: ультрадисперсный синтетический дигидрат сульфата кальция и коллоидную кремнекислоту [7, 8].

В настоящей работе представлены результаты сравнительного анализа особенностей структурообразования коллоидной кремнекислоты в техногенных солевых растворах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Вязкость техногенных растворов измеряли с помощью вибровискозиметра SV-10, принцип действия которого основан на зависимости мощности, которая затрачивается на возбуждение вибрации двух сенсорных пластин с частотой 30 Гц и постоянной амплитудой 1 мм, от вязкости жидко-

сти. Прибор снабжен датчиком температуры и позволяет измерять вязкость в диапазоне 0,3 – 10000 мПа·с.

Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре Specord-50.

Расчет мутности (τ) проводили по соотношению:

$$\tau = \frac{2{,}3 \cdot D_{540}}{d};$$

где D_{540} – оптическая плотность раствора при длине волны 540 нм; d – толщина кюветы, м.

Расчет размеров частиц золя кремнекислоты осуществлялся по уравнению Рэлея.

Электрокинетический потенциал на поверхности частиц коллоидной кремниевой кислоты измеряли методом электрофореза на приборе Zetasizer Nano. Данный прибор обеспечивает высочайший уровень чувствительности, точности и разрешения при определении дзета-потенциала за счет использования запатентованной компанией Malvern методики M3-PALS, сочетающей лазерное измерение скорости (эффект Доплера) и фазовый анализ рассеянного света (phase analysis light Scattering – PALS). Система позволяет производить анализ характеристик частиц с очень низкой подвижностью и вычисление соответствующих распределений.

Суммарную концентрацию «активных» кремниевых кислот в исследуемых растворах, а также общее содержание кремнекислоты определяли фотометрически по интенсивности окраски раствора с гептамолибдатом аммония.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектом изучения являлся высокоосновный сталеплавильный шлак Челябинского металлургического комбината (ЧЭМК) (табл.).

Таблица

Химический состав шлака

***Table.* The chemical composition of the slag**

Содержание, масс.%	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	FeO	$Cr_{общ}$	$Cr_{мет}$
минимальное	48,0	9,3	26,0	5,3	0,3	4,8	0,4
максимальное	53,5	14,3	27,0	7,4	0,7	5,2	0,6

Высокое содержание оксида кальция ($M_{осн}$=2,0), низкий модуль активности ($M_{акт}$=0,19), позволяют классифицировать шлак ЧЭМК как высокоосновный и низкоактивный.

Минералогический состав шлака ЧЭМК представлен главным образом шеннонитом (γ-$2CaO \cdot SiO_2$), в небольшом количестве в нем содержится мервинит ($3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$), монитичеллит ($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$), периклаз (MgO), шпинель ($MgO \cdot Al_2O_3$), хромит кальция ($CaO \cdot Cr_2O_3$) и металлический хром.

Для эксперимента использовалась водная суспензия шлака с соотношением шлак : вода 1:20, массовая доля твердого компонента при этом составила 4,76%. Выбор указанного состава обусловлен стабильностью образующихся золей в течение сравнительно длительного промежутка времени, что позволяет осуществить определение концентрации кремниевой кислоты во всем интервале pH.

Обработка суспензии шлака осуществлялась концентрированными серной или соляной кислотами в стехиометрическом соотношении, рассчитанном на полное разложение минералов шлака. Индикатором завершения процессов разложения служила нейтральная или близкая к ней (pH 6,8 – 7,0) реакция раствора.

При разложении минералов шлака – шеннонита, монтичеллита и мервинита – выделяется коллоидная кремниевая кислота, в раствор переходят сульфаты или хлориды металлов. В связи с этим, дальнейшему изучению были подвергнуты техногенный и маточный растворы, содержащие коллоидную кремниевую кислоту. Техногенный раствор образуется при обработке суспензии шлака соляной кислотой и содержит хлориды кальция, магния, алюминия, хрома. Маточный раствор образуется в результате обработки суспензии шлака серной кислотой, после выделения синтетического дигидрата сульфата кальция он содержит в основном сульфаты магния, алюминия, хрома.

Процесс поликонденсации в минерализованных растворах исследовался по содержанию «активных» кремниевых кислот, включающих мономер, димеры и низкомолекулярные поликремниевые кислоты.

Согласно полученным экспериментальным данным (рис. 1), концентрация «активных» фракций кремнекислоты в исследуемых растворах симбатно увеличивается до pH 2 и составляет 0,69 г/л в маточном растворе и 0,73 г/л – в техногенном. С дальнейшим ростом pH растворов наблюдается снижение концентрации «активных» фракций кремнекислоты, причем в техногенном растворе более интенсивное, чем в маточном. В интервале pH 2 – 7 эта зависимость имеет практически линейный характер. В маточном же растворе на кривой можно выделить два участка с разным наклоном. По-видимому, различный характер изменения концентрации «активной» кремнекисло-

ты определяется природой ионов, находящихся в дисперсионной среде. Как известно, факт перехода pH исследуемых растворов в слабощелочную область традиционно объясняется протеканием процесса поликонденсации кремниевых кислот.

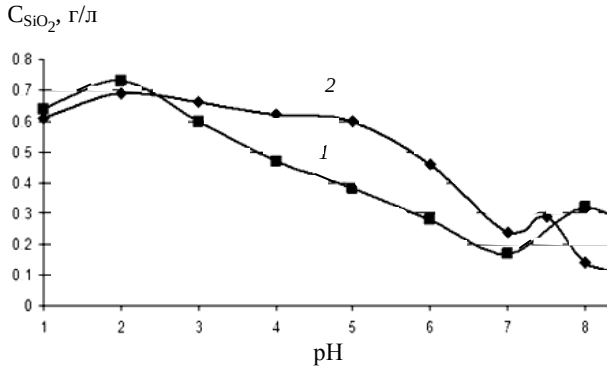


Рис. 1. Концентрация «активной» фракции кремнекислоты в растворах: 1 – техногенном; 2 – маточном
Fig. 1. The concentration of "active" fraction of silicic acid in solutions: 1 – technogenic one, 2 – mother one

Однако наблюдаемое при этом увеличение концентрации «активных» фракций кремнекислоты позволило нам предположить, что слабощелочная реакция растворов может быть вызвана гидролизом образующихся на более ранних стадиях гидросиликатов кальция. Образование геля визуально зафиксировано при pH 8,5. Общее содержание кремниевых кислот, включающее и высокомолекулярные кислоты, составило 1 г/л, что соответствует 20% содержанию кремнезема в исходном шлаке.

Полученные данные свидетельствуют, что в анализируемой системе помимо поликонденсации протекают сложные коллоидно-химические процессы, завершающиеся образованием гидросиликатов и их последующим гидролизом.

Одним из наиболее важных реологических параметров, характеризующих переход золя в гель, является вязкость, рост которой предшествует образованию геля. В силу экзотермичности процессов разложения минералов шлака, вязкость маточного раствора заметно возрастает лишь при достижении pH≥7. На графике (рис. 2) можно выделить три участка: первый участок незначительного повышения вязкости соответствует индукционному периоду (промежуток времени от 0 до 85 минут наблюдения), второй – интенсивному повышению вязкости (90 – 285 минут), и третий период отличается флуктуациями вязкости (285 – 350 минут).

Началом гелеобразования является значение вязкости 2,6 мПа·с, по достижении которой вязкость растет непрерывно и спустя 5 часов составляет 185 мПа·с. Флуктуации вязкости могут быть обусловлены микронеоднородностями сформировавшегося геля.

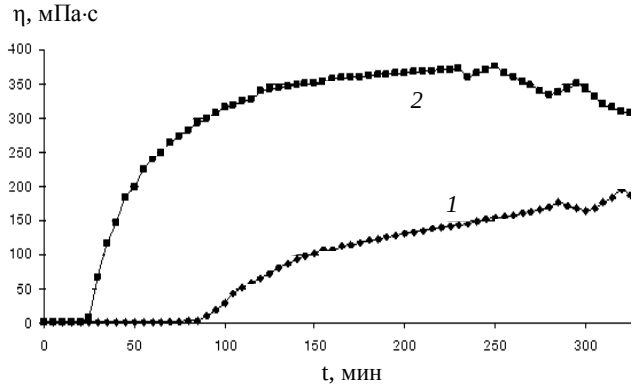


Рис. 2. Изменение вязкости растворов: 1 – маточного; 2 – техногенного
Fig. 2. Changing in the solution viscosity: 1 – mother one, 2 – technogenic one

По сравнению с маточным, техногенный раствор отличается непродолжительным индукционным периодом. Поскольку начало структурообразования в этом растворе зафиксировано уже при pH 5 – 5,5, это может являться следствием коагуляционных процессов под действием избытка катионов Ca^{2+}. Таким образом, резкое уменьшение концентрации «активных» форм кремнекислоты в техногенном растворе (рис. 1) также может быть обусловлено не только поликонденсацией, но и интенсивным протеканием коагуляционных процессов под действием Ca^{2+}.

Визуально коагуляция концентрированных золей неотличима от гелеобразования. Для выяснения роли того или иного процесса в ходе структурообразования нами изучено изменение мутности техногенного и маточного растворов.

Сравнительный анализ полученных спектров мутности позволяет констатировать преобладание коагуляционно-конденсационных процессов в техногенном растворе (рис. 3). Максимальное значение мутности маточного раствора устанавливается через 120 минут наблюдения – 66 $м^{-1}$.

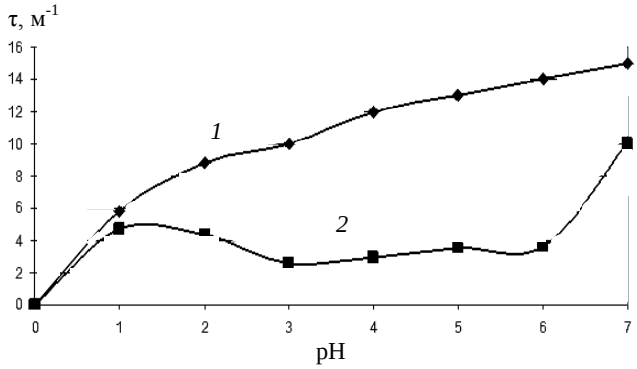


Рис. 3. Спектры мутности растворов: 1 – техногенный; 2 – маточный
Fig. 3. The spectra of solutions turbidity of solutions: 1 – technogenic one, 2 – mother one

Примечательным является факт уменьшения оптической плотности маточного раствора в области pH 1,5 – 3. По мнению ряда исследователей, такое явление возможно в условиях медленной коагуляции золей кремнекислоты. Не исключая возможности протекания указанного процесса, мы предполагаем, что уменьшение оптической плотности маточного раствора является следствием гетероадагуляции частиц кремниевой кислоты на поверхности кристаллизующегося дигидрата сульфата кальция. По достижении pHb6 мутность исследуемого маточного раствора плавно увеличивается и достигает постоянного значения – 44 $м^{-1}$.

С помощью математической обработки спектров мутности проводилось определение размеров частиц кремнекислоты в анализируемых высокодисперсных системах. Уменьшение размеров частиц кремниевой кислоты в маточном растворе при pH 2 – 5 может являться косвенным доказательством гетероадагуляции более крупных частиц на кристаллизующемся дигидрате сульфате кальция (рис. 4).

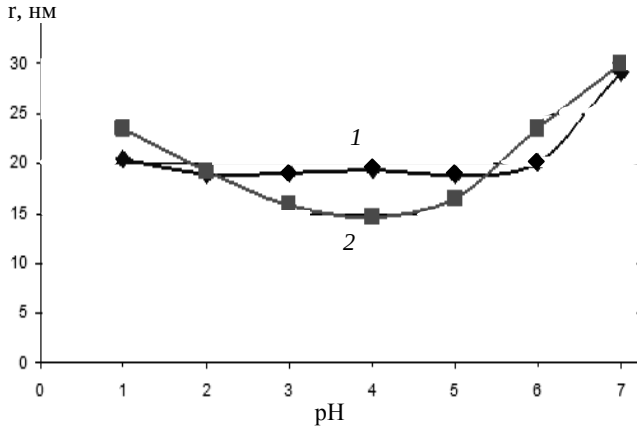


Рис. 4. Изменение размеров частиц кремнекислоты в растворах: 1 – техногенном; 2 – маточном

Fig. 4. Changing in the particles size of silicic acid in the solutions: 1 – technogenic one , 2 – mother one

По достижении pH 5 начинается рост частиц и в нейтральной среде их радиус составляет 40 нм. Максимального размера (≈160 нм) частицы кремнекислоты достигают спустя 1 час в техногенном растворе и 2 часа – в маточном. В силу того, что агрегативная устойчивость золя пропорциональна заряду коллоидной частицы, нами исследована зависимость дзета-потенциала от pH дисперсионной среды. Электрокинетическими исследованиями было показано, что в зависимости от величины pH дисперсионной среды частицы золей кремнекислоты заряжены по разному. В техногенном растворе величина ζ-потенциала на поверхности частиц золя кремнекислоты вплоть до изоэлектрической точки положительна, что обусловлено сорбцией потенциалопределяющих ионов H^+. Изоэлектрическая точка золя фиксируется при pH 2.2 При увеличении $pH>pH_{изт=2,2}$ (вплоть до pH 4), частицы золя кремнекислоты заряжены отрицательно: потенциалопределяющими являются гидросиликат-ионы. Уменьшение (по абсолютной величине) отрицательной величины электрокинетического потенциала в техногенном растворе при pH>5 является следствием протекания коагуляционных процессов золя кремниевой кислоты под действием избытка ионов Ca^{2+}, что согласуется с ранее полученными результатами изменения вязкости.

Причем, небольшая величина электрокинетического потенциала диффузной части двойного электрического слоя (от - 6 мВ до - 2 мВ) подтверждает сделанное нами предположение о протекании нейтрализационной коагуляции: сорбция катионов Ca^{2+} приводит к нейтрализации потенциалопределяющих гидросиликат-ионов и снижению общего химического потенциала.

Зависимость ζ-потенциала от pH дисперсионной среды в маточном растворе имеет иной характер. Минимальное по абсолютной величине значение ζ-потенциала на поверхности коллоидных частиц кремнекислоты в маточном растворе (- 0,9 мВ) фиксируется в области pH 1–2. В этой области мономер кремнекислоты слабо ионизирован. Затем наблюдается увеличение по абсолютной величине электрокинетического потенциала на поверхности коллоидных частиц золя кремниевой кислоты до -12,1 мВ до pH 7.

Рентгенофазовый анализ геля кремнекислоты, подвергнутого старению, позволил установить наличие в его составе гидросиликатов кальция и алюминия, что окончательно подтвердило факт нейтрализационной коагуляции золя кремнекислоты катионами Ca^{2+} и Al^{3+}.

Однако, механизм протекания процессов в маточном растворе не однозначен. Резкое уменьшение концентрации катионов алюминия при pH 3 (от 68 до 4,5 ммоль/л) в маточном растворе может быть обусловлено также протеканием процессов гидролиза хлорида алюминия и соосаждения коллоидных растворов с кристаллизацией в дальнейшем аллофаноподобных гидросиликатов алюминия. Для объяснения коллоидно-химических явлений, протекающих в маточном растворе, необходимы дополнительные исследования.

ВЫВОДЫ

Разложение высокоосновных сталеплавильных шлаков кислотами сопровождают сложные коллоидно-химические явления, включающие выделение «активных» фракций кремнекислоты,

поликонденсацию, образование золя кремнекислоты, нейтрализационную коагуляцию катионами солевого раствора с образованием соответствующих гидросиликатов кальция и алюминия, их последующий гидролиз, а также формирование сложного по природе силикатного геля.

Изменение ионного состава дисперсионной среды и концентрации «активных» фракций кремнекислоты оказывает существенное влияние на процессы коагуляционного структурообразования в изучаемой системе.

В техногенном растворе интенсивное понижение концентрации «активных» фракций кремниевых кислот имеет линейный характер, размер частиц кремниевой кислоты вплоть до pH 6 остается практически постоянным (≈40 нм). Преобладающим процессом является сорбция коллоидной кремниевой кислотой катионов Ca^{2+} из солевого раствора, вызывающая нейтрализацию потенциалопределяющих гидросиликат-ионов и снижение ζ-потенциала от - 6 мВ до -2 мВ. Коагуляция коллоидной кремниевой кислоты по нейтрализационному механизму сопровождается интенсивным гелеобразованием уже при pH 5 – 5,5 с достижением вязкости более 350 мПа·с. Образование низкоосновных гидросиликатов кальция и их последующий гидролиз вызывает повышение pH до 8,5, а также формирование сложного по составу геля.

В маточном растворе в связи с кристаллизацией и выделением дигидрата сульфата кальция происходит гетероадагуляция наиболее крупных частиц кремнекислоты на его поверхности, вследствие чего раствор в диапазоне pH от 3 до 5 обогащается частицами порядка 30 нм. Максимального размера (≈160 нм) частицы кремнекислоты достигают спустя 2 часа. Вязкость маточного раствора заметно возрастает лишь при достижении pH≥7 и не превышает 185 мПа·с. В процессе старения геля наблюдается кристаллизация аллофаноподобных гидросиликатов алюминия.

Кафедра общей химии

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.** Основы золь – гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. 208 с.;
Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Fundamentals of sol - gel technology of nanodispersed silica. M: ECC "Akademkniga. 2004. 208 p. (in Russian).
2. **Шабанова Н.А., Попов В.В., Фролов Ю.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. Вып. 6. С. 58–62;
Shabanova N.A., Popov V.V., Frolov Yu.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1985. V. 28. N 6. P. 58-62 (in Russian).
3. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир.1973. 653 с.;
Structure and Properties of Adsorbents and Catalysts / Ed. B.G. Linsay. M.: Mir. 1973. 653 p. (in Russian).
4. **Белецкая В.А., Проскурина Е.Л., Каблучко И.В.** Патент РФ. № 2371408. 2009.
Beletskaya V.A., Proskurina E.L., Kabluchko I.V. Patent RF. N 2371408. 2009.
5. **Белецкая В.А.** // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. 2008. № 7. С.134-138;
Beletskaya V.A. // Zhurn. Scientific publications of postgraduate and doctoral candidate. 2008. N 7. P.134-138 (in Russian).
6. **Румянцева Е.Л., Белецкая В.А.** // Экология и промышленность России. 2010. №1. С. 15 – 17;
Rumyantseva E.L., Beletskaya V.A. // Ecologiya i promyshlennost Rosii. 2010. N 1. P. 15 - 17 (in Russian).
7. **Белецкая В.А., Проскурина Е.Л., Колесников Д.А., Казарян Д.Б.** // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины: материалы V Международной научной конференции. Иваново, 23 – 26 сентября 2008. С. 68;
Beletskaya V.A., Proskurina E.L., Kolesnikov D.A., Kazaryan D.B. // Kinetics and mechanism of crystallization. Crystallization for nanotechnologies, technology and medicine: the V International Scientific Conference. Ivanovo. 23 - 26 September. 2008. Ivanovo. 2008. P. 68 (in Russian).
8. **Румянцева Е.Л., Белецкая В.А., Корниенко И.Д.** // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2010. Вып. 1. С. 197 – 204;
Rumyantseva E.L., Beletskaya V.A., Kornienko I.D. // Trudy TulGU. 2010. V. 1. P. 197 - 204 (in Russian).

УДК 66.095.26-922.3:678.742.3:547.391.1

О.В. Горнухина*, И.А. Вершинина, О.А. Голубчиков***

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,
**Институт химии растворов РАН)
e-mail: gornoukhina@isuct.ru

Представлены экспериментальные данные, показывающие возможность структурно-химической модификации поверхности полипропиленовых материалов поливиниловым спиртом путем его прививки с помощью полимераналогичных превращений. Установлены оптимальные условия химической модификации полипропилена поливиниловым спиртом. Показано, что поверхностно привитый поливиниловый спирт может выступать в роли якорной группы для иммобилизации химически и биологически активных веществ.

Ключевые слова: полипропилен, структурно-химическая модификация, полимерная поверхность, поверхностная модификация, поливиниловый спирт

Химическая модификация является одним из важнейших способов получения полимеров с новыми ценными свойствами. Это относительно новый класс материалов, представляющих собой твердое тело, на поверхности которого зафиксирован чрезвычайно тонкий, обычно мономолекулярный, слой химических соединений. Привитые поверхностные соединения преимущественно определяют химические свойства материала, тогда как его физико-механические свойства обусловлены, в основном, природой и свойствами подложки. Такие объекты находят все более широкое применение в самых различных областях современной науки, техники и технологии благодаря наличию у них комплекса уникальных свойств [1-3].

Рассматривая химическую модификацию полимерных материалов, следует выделить одно из основных направлений – это ограниченная модификация с целью улучшения отдельных функциональных свойств при незначительном снижении физико-механических характеристик или даже их сохранении практически неизменными [4].

Обладая комплексом свойств, характерных для высококристаллических полимерных материалов, полипропилен (ПП) имеет специфические особенности, благодаря которым занял важное место в ряду других полимерных материалов. Поэтому не удивителен интерес многочисленных исследователей к этому полимеру. Так, модифицирование ПП применяется для того, чтобы путем направленного изменения поверхности, структуры или состава, по возможности сохраняя основной комплекс свойств, воздействовать на отдельные свойства материала, необходимые для его использования.

Целью работы являлось исследование возможности поверхностной химической модификации полипропиленовых пленок поливиниловым спиртом (ПВС).

Известно, что активация полимеров химическими методами приводит к появлению активных функциональных групп на их поверхности. В частности, травление ПП пленки водным раствором щелочи в присутствии кислорода воздуха и солей Fe(II) ведет к появлению на поверхности активных центров (новых функциональных групп). Это могут быть радикалы, появляющиеся в результате отрыва атомов водорода от полимера под действием активных частиц в растворе. В качестве таких активных частиц могут выступать радикалы $OH^{\bullet}$ или гидропероксидные группы, образующиеся в результате окисления. Известно, что радикалы гидроксила активно реагируют с полимерами. Нельзя исключить и образование на поверхности кислородосодержащих функциональных групп –OH, –C=O, –COOH и других, образующимися в первичных процессах активации [5-6]. Образовавшиеся активные группы и радикалы можно использовать как активные центры для структурно-химической модификации поверхности полимера-носителя.

В качестве объекта исследования в работе были использованы пленка из изотактического полипропилена (ПП) двухосноориетированная, ТУ РБ 00204079.164-97 (молекулярная масса 400 – 700 тыс. а.е., толщина 20 мкм); сульфат железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ марки «х.ч.»

Поверхность ПП образцов предварительно подвергали химической активации 20 % водным раствором гидроксида натрия марки «х.ч.» в при-

сутствии катализатора $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (c = 0,0043 моль/л) при температуре кипения в течение 2 часов. По истечении времени активации образцы промывали дистиллированной водой. Затем поверхность химически активированных образцов ПП подвергалась структурно-химической модификации поливиниловым спиртом (ПВС).

С целью определения оптимальных условий модификации прививку ПВС проводили действием на активированную ПП пленку 5%-ного водного раствора ПВС при температурах от 50 до 80ºС и продолжительности обработки от 1 до 8 часов.

Процесс поверхностной структурно-химической модификации ПП исследовали методом ИК МНПВО.

На рис. 1 представлены спектры ИК МНПВО ПП модифицированного ПВС, которые показывают появление полос поглощения в области 3400 – 3430 см$^{-1}$ и 1670 см$^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям групп –О-Н фрагментов поливинилового спирта, и в области 1713 см$^{-1}$ полосы, соответствующей валентным колебаниям группы С-О. Усиливается также поглощения в области 1080 – 1100 см$^{-1}$, отвечающее валентным колебаниям групп С- С-О в первичных спиртах.

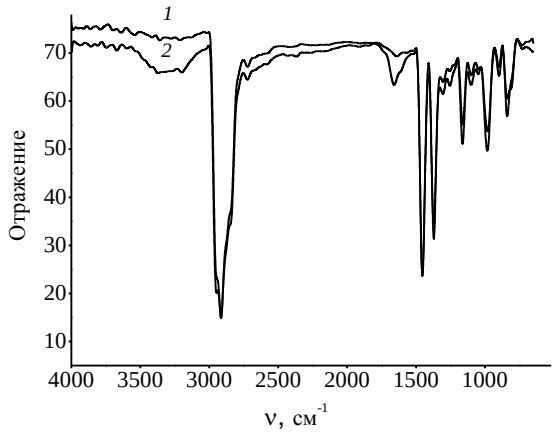


Рис. 1. Спектры ИК МНПВО продукта ПП/ПВС (условия прививки: ПВС 5%, 80 ºС; продолжительность 1 – 1 час, 2 – 6 часов)
Fig. 1. FTIR-ATR spectra of product of PP/PVA (treatment condition: PVA -5%, t=80 ºC; time 1 – 1 h, 2 – 6 h)

Из рис. 2 видно, что спектр чистого ПВС практически идентичен спектру привитого ПВС на поверхности полипропиленовой пленки (за вычетом фонового значения самой ПП пленки). Таким образом, данные ИК спектров однозначно подтверждают факт прививки ПВС к поверхности химически активированной ПП пленки.

Представленные данные дают основания полагать, что ПВС прививается к химически активированной поверхности ПП путем полимераналогичных превращений, приводя к изменению химической структуры поверхности полимера-носителя, вероятно, в соответствии со схемой.

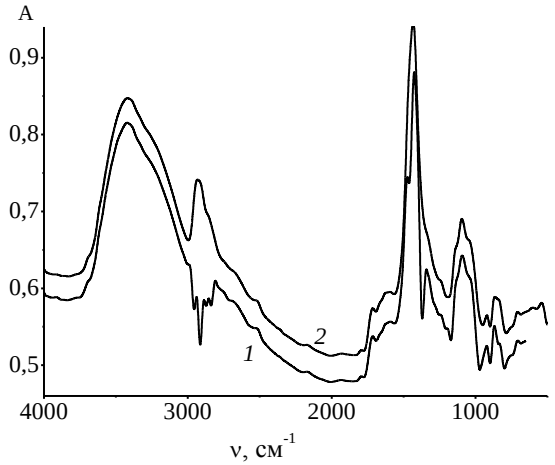


Рис. 2. Спектры ИК МНПВО: 1 – дифференциальный спектр (ПП/ПВС)-ПВС; 2 – спектр ПВС
Fig. 2. FTIR-ATR spectra: 1 – of differencial spectrum (PP/PVA)-PVA; 2 – spectrum of PVA

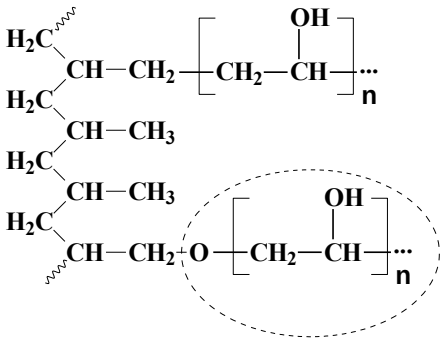


Схема
Scheme

По величине оптического пропускания на максимуме полосы каждой из характеристических групп судить об их количестве на поверхности полимера нельзя. Поэтому в качестве количественной меры степени прививки ПВС к химически активированной поверхности ПП использовали относительную высоту пика, т.е. величину оптической плотности полос поглощения при 3419 см$^{-1}$, 1713 см$^{-1}$ и 1620 см$^{-1}$, отнесенную к оптической плотности полосы 2840 см$^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям группы $–CH_2$. Полоса валентных колебаний группы $–CH_2$ выбрана в качестве своеобразного внутреннего стандарта, так как ее интенсивность наименее подвержена изменениям при всех видах обработки полипропиленовых материалов.

Относительная высота пика рассчитывалась следующим образом: T_i/T_{2840}, где T_i – пропускание при определяемом волновом числе; T_{2840} – пропускание при волновом числе 2840 см$^{-1}$. Полученные значения приведены в таблице.

Таблица

Влияние условий структурно-химической модификации на количество привитого поливинилового спирта на поверхность полипропилена

Table. **The influence of conditions of structurally-chemical modification on the quantity of grafted polyvinyl alcohol on the polypropylene surface**

τ, час	Полоса поглощения в ИК спектре, см$^{-1}$											
				3419			1713			1620		
	Исходный ПП			0			0,003			0,005		
	Химически активированный ПП			0,016			0,018			0,040		
	3419	1713	1620	3419	1713	1620	3419	1713	1620	3419	1713	1620
	50 ºС			60 ºС			70 ºС			80 ºС		
1	0,065	0,035	0,047	0,044	0,033	0,05	0,038	0,022	0,054	0,065	0,087	0,103
2	0,065	0,035	0,053	0,044	0,033	0,05	0,044	0,033	0,065	0,087	0,087	0,130
3	0,065	0,065	0,059	0,052	0,033	0,089	0,060	0,044	0,065	0,098	0,098	0,152
4	0,071	0,059	0,076	0,044	0,022	0,044	0,065	0,022	0,076	0,109	0,109	0,158
5	0,081	0,047	0,047	0,067	0,022	0,052	0,076	0,022	0,087	0,119	0,119	0,174
6	0,105	0,069	0,064	0,067	0,089	0,089	0,098	0,044	0,119	0,196	0,149	0,283
7	0,093	0,052	0,116	0,052	0,021	0,042	0,084	0,042	0,063	0,143	0,103	0,185
8	0,081	0,058	0,081	0,063	0,031	0,063	0,106	0,052	0,074	0,095	0,087	0,161

Из данных таблицы следует, что при повышении температуры и увеличении времени проведения процесса структурно-химической модификации повышается степень прививки модифицирующего агента, в данном случае ПВС, к химически активированной поверхности полипропилена.

Таким образом, в ходе работы были установлены оптимальные условия химической модификации поверхности ПП пленки поливиниловым спиртом – при концентрации рабочего раствора ПВС 5 %, время прививки 6 ч, температура прививки 80 ºС.

Такой способ модификации ПП поливиниловым спиртом позволяет, во-первых, увеличить удельную поверхность полимерного материала и, во-вторых, гидроксильные группы привитого ПВС могут выступать в качестве спейсера (якорной группы) для иммобилизации химически или биологически активных соединений, которые имеют объемные реакционноспособные группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Филимошкин А.Г., Воронин Н.И.** Химическая модификация полипропилена и его производных. Томск: Изд-во Том. ун-та. 1988. 180 с.;
Filimoshkin A.G., Voronin N.I. Chemical modification of polypropylene and its derivatives. Tomsk: TGU. 1988. 180 p. (in Russian).
2. Химия привитых поверхностных соединений: учеб. пособие для вузов. / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит. 2003. 589 с.;
Chemistry of grafted surface compounds: tutorial. Ed. G.V. Lisichkin. M.: Fizmatlit. 2003. 589 p. (in Russian).
3. **Голубчиков О.А., Горнухина О.В., Вершинина И.А., Агеева Т.А., Титов В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология». 2007. Т. 50. Вып. 5. С. 65–69;
Golubchikov O.A., Gornukhina O.V., Vershinina I.A., Ageeva T.A., Titov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 5. P. 65-69 (in Russian).
4. **Перепелкин К.Е.** // Директор. 2002. Т. 42. № 4. С. 15–20;
Perepelkin K.E. // Direktor. 2002. V. 42. N 4. P. 15-20 (in Russian).
5. **Кочергинская Л.Л., Розенблюм Н.Д.** // Высокомолекулярные соединения. 1962. Т. 4. N 5. С. 633;
Kocherginskaya L.L., Rozenblyum N.D. // Vysokomolekulyarnye soedineniya. 1962. V. 4. N 5. P. 633 (in Russian).
6. **Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С.** Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия. 1988. 192 с.;
Povstugar V.I., Kodolov V.I., Mikhaiylova S.S. Structure and properties of polymer materials surface. M.: Khimiya. 1988. 192 p. (in Russian).

Кафедра органической химии

УДК 547.979.733

Н.Л. Печникова, А.В. Любимцев, Т.А. Агеева, С.А. Сырбу

СИНТЕЗ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ МОНО-*МЕЗО*-ОКСИФЕНИЛПОРФИРИНА

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

Алкилированием бромистым аллилом и ацилированием хлорангидридами акриловой и пентеновой кислот моно-мезо-оксифенилпорфирина получены тетрапиррольные макрогетероциклические соединения, имеющие винильную группу в фенильном кольце макрогетероцикла. Эти соединения способны выступать в качестве мономеров для сополимеризации с другими традиционными виниловыми мономерами.

Ключевые слова: порфирины, алкилирование, ацилирование, сополимеризация, мономеры

Порфирины, имеющие винильную группу на периферии макроцикла, могут быть использованы в качестве мономеров для получения порфиринсодержащих полимеров. Одним из удобных способов включения порфирина в полимерную матрицу является радикальная сополимеризация этих соединений с другими виниловыми мономерами [1]. При этом порфирин встраивается боковым заместителем в полимерную цепь, в результате чего получается порфиринполимер, отвечающий модели иммобилизованного порфирина [2]. На активность винильной группы в порфирине влияет ее удаленность от макроцикла. Близко расположенная к тетрапиррольному макроциклу винильная группа имеет меньшую реакционную способность, прежде всего, вследствие стерических факторов. Этот недостаток можно устранить, увеличив длину связующего мостика между винильной группой и макроциклом, в результате чего степень подвижности порфирина повысится. Химическую природу и длину спейсера целесообразнее формировать при синтезе порфиринового мономера.

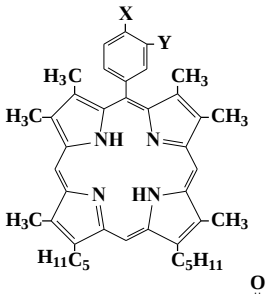
С целью получения мономеров на основе порфиринов с различной удаленностью винильной группы от макрогетероцикла синтезированы алкил- и ацилпроизводные оксифенилпорфирина (II, III, IV) и показана возможность получения порфиринсодержащих полимеров методом радикальной сополимеризации метилметакрилата с 5-(4'-аллилоксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13, 17-диамилпорфином в растворе.

Исходный 5-(4'-оксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфин (I) получали по методике, приведенной в [3].

5-(4'-Аллилоксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфин (II) получали алкилированием порфирина (I) бромистым аллилом в диметилформамиде (ДМФА) в присутствии поташа с выходом 62%.

5-(4'-Акрилоилоксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфин (III) получали ацилированием (I) акрилоилхлоридом в тетрагидрофуране (ТГФ) в присутствии триэтиламина с выходом 67%.

Для получения порфиринового мономера с более удаленной от макроцикла винильной группой нами синтезирован 5-(4'-(4''-пентеноилоксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфин (IV), отличающийся от (III) наличием дополнительной группировки (CH_2-CH_2) с выходом 41%.



I: X=OH, Y=H

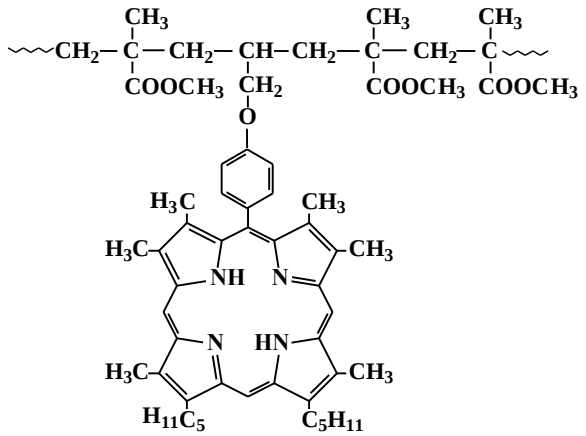
II: X=O-CH_2-CH=CH_2, Y=H

III: X= O-C(=O)-CH=CH_2, Y=H

IV: X=O-C(=O)-CH_2-CH_2-CH=CH_2, Y=H

Полученные соединения очищены методом колоночной хроматографии на силикагеле и оксиде алюминия II степени активности, их строение подтверждено данными электронной и ^{1}H ЯМР-спектроскопии.

С целью получения порфиринсодержащих полимеров нами была проведена радикальная сополимеризация в растворе 5-(4'-аллилоксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфина с метилметакрилатом (ММА)



с различным массовым соотношением мономеров (табл.). В качестве растворителя использовали 1,4-диоксан, инициатора – динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК). Сополимер высаждали в петролейный эфир. С целью удаления непрореагировавших мономеров сополимер переосаждали из хлороформа в петролейный эфир и высушивали при 45°С до постоянной массы. Основные характеристики полученных сополимеров представлены в таблице.

Таблица

Основные характеристики полученных сополимеров

***Table.* The basic characteristics of obtained copolymers**

Сополимер	Исходное массовое соотношение Por:MMA	Мольная доля порфирина в сополимере	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_z \cdot 10^{-3}$
V	1:30	0.018	7.2	16.2	2.24	30.3
VI	1:20	0.024	7	15.7	2.24	29.3
VII	1:10	0.048	6.9	15.05	2.17	27.3

Полученные иммобилизаты охарактеризованы электронными спектрами поглощения (ЭСП) в хлороформе. Степень иммобилизации порфиринов определяли спектрофотометрически по оптической плотности раствора иммобилизата по IV полосе поглощения, принимая, что коэффициенты экстинкции порфирина в иммобилизате такие же, как в исходном порфирине. Из таблицы видно, что мольная доля порфирина в сополимерах увеличивается при повышении концентрации порфирина в системе. На рисунке представлены ЭСП сополимера (VII) и порфиринового мономера, из которого видно, что ЭСП раствора иммобилизата и свободного порфирина аналогичны, однако наблюдаются некоторые отличия, такие как размытость длинноволновой части ЭСП; падение молярных коэффициентов поглощения (ε) растворов иммобилизатов, зависящее от величины их мольной степени иммобилизации. Также в электронных спектрах полученных сополимеров наблюдается появление дополнительной полосы поглощения при 650 нм, которая отсутствует в исходном порфирине. По-видимому, это связано со способностью ДАК не только инициировать сополимеризацию, но и восстанавливать двойную связь в порфирине с образованием хлориновых структур [4].

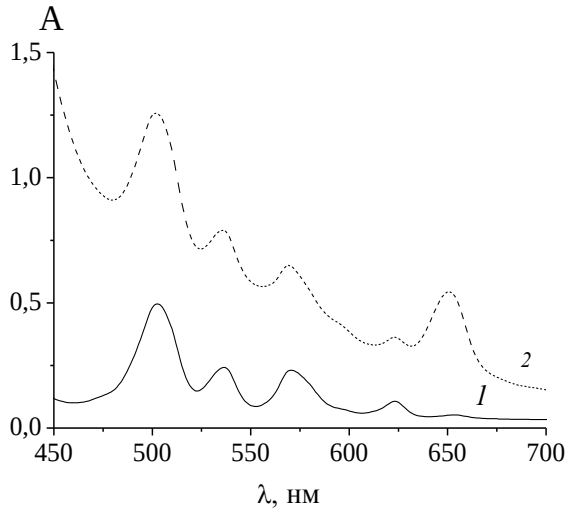


Рис. Электронные спектры поглощения: *1* – 5-(4'-аллилоксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфина; *2* – сополимера VII

Fig. Electronic absorption spectra of: *1* – 5-(4'-allyloxyphenyl)-2,3,7,8,12,18-hexamethyl-13,17-diamylporphyrin; *2* – copolymer VII

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии, в качестве элюента использовали ТГФ. Полученные данные по молекулярно-массовым характеристикам приведены в таблице, из которой видно, что при увеличении концентрации порфиринового мономера в реакционной смеси наблюдается уменьшение среднечисленных молекулярных масс M_n. Очевидно, это связано с участием порфирина в процессах ограничения роста цепи, как передатчика цепи [5, 6].

Таким образом, нами были получены порфирины, содержащие винильную группу в макроцикле, показана возможность получения порфиринсодержащих полимеров методом радикальной сополимеризации метилметакрилата с 5-(4'-аллилоксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфина, определены молекулярно-массовые характеристики сополимеров, а также молярное содержание порфирина в сополимере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения синтезированных соединений в $CHCl_3$ регистрировали на спектрофотометре SHUMADZU UV-2550, ^{1}H ЯМР-спектры снимали в $CDCl_3$ (вн. ст. ТМС) на спектрометре Bruker ARX Bruker Avance 400 (400 MHz).

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров определяли в ТГФ на жидкостном хроматографе марки «LC-20 Prominence» (SHIMADZY, Япония) с набором из 2-х колонок TSK-GEL G2500H_{HR} и GMH_{HR}-L, 7.8×300 мм (“TosoHaas”, Япония) при температуре 40°C и скорости потока растворителя 0,7 мл/мин. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр RID-10A (SHIMADZY) и спектрофотометр SPD-20A.

5-(4'-аллилоксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфина (II). К раствору 63 мг (0.1 ммоль) порфирина (I) в 10 мл ДМФА прибавляли 138 мг (1 ммоль) поташа и 0.08 мл (1 ммоль) бромистого аллила. Смесь нагревали до 100°C на масляной бане и выдерживали при этой температуре при перемешивании в течение 2 часов. Затем реакционную массу выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, метанолом и высушивали под вакуумом при 70ºC. Очистку порфирина проводили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя порфирин хлороформом.

Выход 62%. ЭСП, λ_{max}, нм (lgε): 404 (5.29), 503 (4.23), 536 (3.92), 571 (3.91), 623 (3.61). Спектр ^{1}H ЯМР, δ, м.д.: 10.11 с (2H), 9.90 с (1H), 7.76 д (2H), 7.13 д (2H), 6.24 м (1H), 5.59 дд (1H), 5.44 дд (1H), 4.71 д (2H), 3.99 т (4H), 3.59 с (6H), 3.50 с (6H), 2.42 с (6H), 2.28 м (4H), 1.72 м (4H), 1.52 м (4H), 0.96 т (6H), -3.20 с (1H), -3.33 с (1H).

Общая методика ацилирования 5-(4'-оксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфина (I). К раствору 100 мг (0,16 ммоль) порфирина (I) в 10 мл тетрагидрофурана (ТГФ) добавляли 0.22 мл (1.6 ммоль) безводного триэтиламина. Затем при перемешивании и охлаждении ледяной водой к нему в течение 5 мин прикапывали раствор 1.6 ммоль хлорангидрида акриловой кислоты (для соединения III) или 1,6 ммоль хлорангидрида пентеновой кислоты [7] (для соединения IV) в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение суток при комнатной температуре, после чего растворитель упаривали. Сухой остаток растворяли в 20 мл хлороформа и последовательно промывали 5%-ной HCl, насыщенным водным раствором NH_4OH, а затем водой. Органический слой сушили над Mg_2SO_4, растворитель отгоняли досуха. Очистку порфирина проводили с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия II степени активности, используя в качестве элюента хлороформ.

Соединение (III). Выход 67%. ЭСП, λ_{max}, нм (lgε): 403 (5.07), 502 (4.00), 536 (3.75), 570 (3.73), 623 (3.51). Спектр ^{1}H ЯМР, δ, м.д.: 10.16 с (2H), 9.95 с (1H), 8.07 д (2H), 7.53 д (2H), 6.80 д (1H), 6.53 м (1H), 6.15 д (1H), 4.03 т (4H), 3.63 с (6H), 3.54 с (6H), 2.52 с (6H), 2.31 м (4H), 1.65 м (4H), 1.46 м (4H), 0.97 т (6H), -3.19 ш.с. (1H), -3.33 ш.с. (1H).

Соединение (IV). Выход 41%. ЭСП, λ_{max}, нм (lgε): 403 (5.30), 502 (4.24), 536 (3.96), 570 (3.93), 623 (3.66). Спектр ^{1}H ЯМР, δ, м.д.: 10.14 с (2H), 9.93 с (1H), 8.03 д (2H), 7.45 д (2H), 6.02 м (1H), 5.27 д (1H), 5.18 д (1H), 4.02 т (4H), 3.59 с (6H), 3.48 с (6H), 2.87 т (2H), 2.66 м (2H), 2.49 с (6H), 2.30 м (4H), 1.72 м (4H), 1.53 м (4H), 0.96 т (6H), -3.20 ш.с. (1H), -3.34 ш.с. (1H).

Методика получения сополимеров ММА с 5-(4'-аллилоксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфином. Через раствор 1.5 ммоль метилметакрилата и *m* мг порфирина (табл.) в 4 мл 1,4-диоксана пропускали ток азота в течение 15 минут, затем добавляли 3 мг ДАК в 2 мл 1,4-диоксана, запаивали ампулу и выдерживали в термостате при 70°C в течение суток. Сополимеры высаждали в петролейный эфир. Переосаждали полученные сополимеры из хлороформа в петролейный эфир, осадок отфильтровывали и высушивали при 45°C до постоянной массы.

Выход: V – 68.3%, VI – 72.3%, VII – 78%.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 10-03-00967 и 11-03-01000 и программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2012 годы, ГК № 02.740.11.0106.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Койфман О.И., Агеева Т.А.** Порфиринполимеры. М.: Изд-во физико-математич. лит-ры. 2006. 194 с;
Koifman O.I., Ageeva T.A. Porphyrinpolymers. M.: Izd-vo phizico-matematicheskoiy literatury. 2006. 194 p. (in Russian).
2. **Койфман О.И., Агеева Т.А., Николаева О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 91-101;
Koifman O.I., Ageeva T.A., Nikolaeva O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 5. P. 91-101 (in Russian).
3. **Kolodina E.A., Lubimova T.V., Syrbu S.A., Semeiykin A.S.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 1. P. 33-41.
4. **Авласевич Ю.С., Кулинкович О.Г., Кнюкшто В.Н., Лосев А.П., Соловьев К.Н.** // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1740-1748;

Avlasevich Yu.S., Kulikovich O.G, Knyukshto V.N., Losev A.P., Solov'ev K.N. // Vysokomolek. soed. 1997. A. V. 39. N 11. P. 1740-1748 (in Russian).
5. **Islamova R.M., Nazarova S.V., Koifman O.I.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 97-105.
6. **Насретдинова Р.Н., Исламова Р.М., Койфман О.И., Монаков Ю.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 8. С. 24-28;
Nasretdinova R.N., Islamova R.M., Koifman O.I., Monakov Yu.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 8. P. 24-28 (in Russian).
7. **Permutter P., Selajerern W., Vounatsos F.** // Org. Biomol. Chem. 2004. V. 2. P. 2220-2228.

НИИ макрогетероциклических соединений,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений

УДК 541.128.7

У.Г. Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова, Н.Х. Магомедбеков

ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГОМОГЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛУТАТИОНА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИГЕНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ И ЦИТОЗИНОМ

(Дагестанский государственный университет)
e-mail: ukhgmag@mail.ru

Приведены результаты по оценке динамических характеристик процесса гомогенного окисления глутатиона в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) с диметилглиоксимом и цитозином. На основе анализа временных рядов методами дискретного преобразования Фурье, реконструкции динамики по временным последовательностям, вычисления характеристических показателей Ляпунова и энтропии Колмогорова-Синая получено, что в исследуемой системе возникают диссипативные структуры в виде реализации динамического хаоса пространственно-временного характера. Отмечено, что рассматриваемые подходы описания динамики на основе анализа временных рядов могут быть с успехом применены по отношению к колебательным процессам любой природы.

Ключевые слова: глутатион, окисление, динамика, диссипативные структуры, размерность фазового пространства и аттрактора, показатели Ляпунова, энтропия Колмогорова-Синая

Изучение колебательных химических процессов, прежде всего, дает экспериментальную информацию, которая способствует разработке и развитию теории нелинейных процессов в химии и химической технологии. Наряду с этим, исследования, связанные с возникновением концентрационных автоколебаний, играют неоценимую роль, как в разработке кинетических моделей, так и в дискриминации предлагаемых гипотетических механизмов протекающих сложных реакций. Следует также отметить, что нелинейные эффекты могут оказаться весьма полезными при исследовании химических реакторов на устойчивость режимов их работы [1]. При исследовании неравновесных фазовых переходов в химических системах (образования диссипативных структур) впервые были сформулированы многие положения теории самоорганизации в физических, химических, биологических и других системах [2].

Интерпретация результатов по колебательным химическим реакциям требует, наряду с детальным изучением их кинетики, применения существующих и развивающихся подходов теоретической физики (общей и статистической термодинамики неравновесных процессов) и математического аппарата, включающего, в частности, дискретное преобразование Фурье, теорию дифференциальных уравнений, теорию динамических систем. При установлении особенностей динамики колебательных химических реакций наиболее эффективным представляется использование подхода, связанного с анализом временных последовательностей экспериментальных данных [3].

В настоящей работе представлены результаты по определению некоторых параметров динамики процессов гомогенного окисления глутатиона (R, Glu) в присутствии оксигенированных комплексов железа(II) с диметилглиоксимом и

цитозином (кат), протекающих в колебательном режиме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование протекающих процессов проводилось в стеклянном неперемешиваемом реакторе потенциометрическим методом, синхронно регистрируя изменение потенциалов трех точечных платиновых электродов (Pt1, Pt2, Pt3) относительно хлорсеребряного в течение некоторого конечного интервала времени. Правомочность использования данной методики эксперимента для проведения исследований обсуждена нами ранее [2, 3].

Экспериментально показано, что химические осцилляции в исследуемой системе проявляются при определенных узких интервалах концентраций реагента и катализатора, температуры и pH среды: $C_{glu} = (6{,}25 \div 10{,}0)\cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{кат} = (0{,}75 \div 1{,}0)\cdot 10^{-4}$ моль/л, t = 40÷60ºC, pH 8,70÷8,80. Типичные кривые изменения потенциала, однозначно связанного с изменением концентрации реагирующих веществ, от времени для случая, когда $C_{Glu} = 7{,}50\cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{кат} = 1{,}0\cdot 10^{-4}$ моль/л, t = 50°C и pH 8,85 (C_{Glu} и $C_{кат}$ – концентрации реагента и катализатора соответственно) представлены на рис. 1. Аналогичные кривые получены и для других условий.

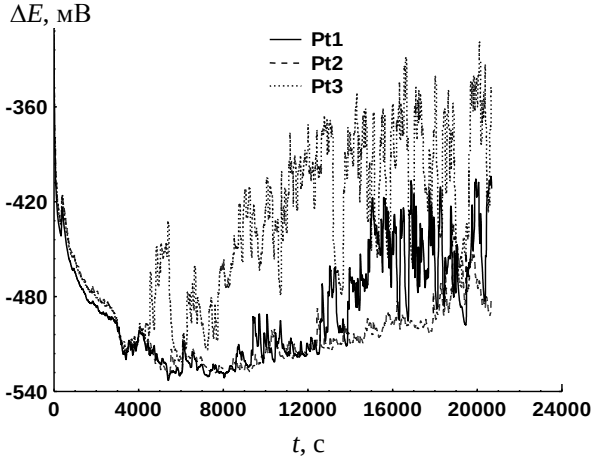


Рис. 1. Изменение потенциала (ΔE) во времени (t)
Fig. 1. Relative potential (ΔE) as a function of time (t)

Вид представленных кривых (рис. 1) показывает, что изменение потенциала в зависимости от времени носит флуктуационный характер. Это обстоятельство указывает на то, что гомогенное окисление глутатиона в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) при определенных условиях протекает в колебательном режиме. Наряду с этим, данные рис. 1 показывают, что синхронно регистрируемые значения потенциалов трех платиновых электродов (Pt1, Pt2, Pt3) в каждой фиксированной временной точке не совпадают, что свидетельствует о формировании диссипативных структур.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установление особенностей динамики протекающих процессов проводили, используя дискретное преобразование Фурье (ДПФ), реконструкцию динамики по временным последовательностям, вычисление характеристических показателей Ляпунова (λ_i) и энтропии Колмогорова-Синая (КС-энтропии).

Результаты обработки экспериментальных данных по методу ДПФ приведены на рис. 2 (обработку экспериментальных данных проводили с использованием стандартной программы [4]).

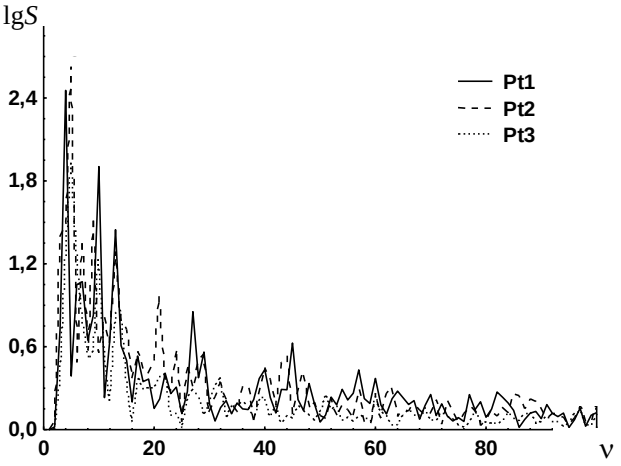


Рис. 2. Фурье спектры временных рядов
Fig. 2. Fourier spectra of the time series

Эти данные показывают, что специфические частоты для всех трех случаев (Pt1, Pt2 и Pt3) выделить не представляется возможным; поэтому можно сделать заключение, что в исследуемой системе реализуются хаотические колебания. Вместе с этим, полученные данные свидетельствуют о том, что наблюдаемые осцилляции могут быть следствием кинетических неустойчивостей при протекании исследуемых процессов.

Определенную информацию о динамике неравновесной системы можно получить на основе вида его фазового портрета [3]. Вид фазового портрета иллюстрирует взаимосвязь различных состояний и всех обобщенных параметров системы, при этом изменение состояния системы отображается траекторией фазовой точки в фазовом пространстве.

При анализе полученных результатов нами использована идея реконструкции аттрактора по временным последовательностям данных [4], на

основе которой можно восстановить фазовое пространство и иметь представление об особенностях динамики системы по изменению одной переменной.

Фазовые портреты для рассматриваемой в работе системы представлены в трехмерном пространстве в координатах $\Delta E_{t+2\Delta\tau} - \Delta E_{t+\Delta\tau} - \Delta E_t$, ($\Delta\tau$ – временная задержка, равная 1 с). Полученный трехмерный фазовый портрет, для электрода Pt1 представлен на рис. 3.

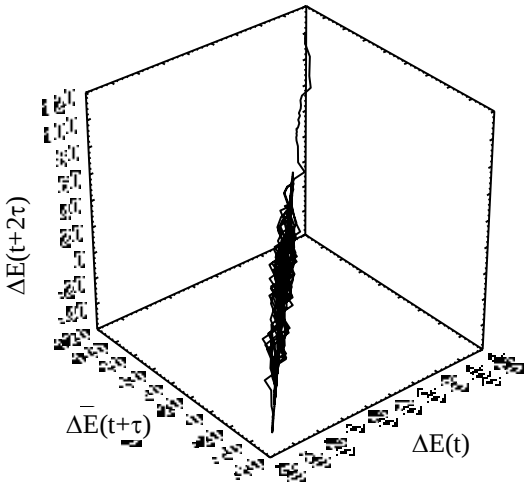


Рис. 3. Фазовый портрет в координатах $\Delta E_{t+2\Delta\tau} - \Delta E_{t+\Delta\tau} - \Delta E_t$ (здесь и далее приведены зависимости для электрода Pt1; для остальных случаев зависимости близки)
Fig. 3. Phase portrait in coordinates $\Delta E_{t+2\Delta\tau} - \Delta E_{t+\Delta\tau} - \Delta E_t$ (here and further the dependences for thePT1 electrodeare given; for the other cases the dependences are close)

Из рис. 3 видно, что траектория, описывающая изменения состояния динамической системы на фазовой плоскости нерегулярна и ограничена областью фазового пространства – аттрактором. Наличие аттрактора свидетельствует о детерминированном характере наблюдаемых осцилляций. Сравнение вида фазовых портретов для трех электродов (Pt1, Pt2 и Pt3), показывает различие в траекториях движения динамических систем, что подтверждает ранее сделанное заключение о реализации в исследуемой системе диссипативных структур.

Определение размерностей фазового пространства и аттрактора проводили на основе подходов реконструкции динамики по временной последовательности данных в варианте, предложенном Грассбергером и Прокаччиа [5]. Согласно данному подходу, вычисляют корреляционный интеграл в виде

$$C(r) = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{N} \theta\left(r - \left|X_i - X_j\right|\right),$$

где $\theta(x)$ – функция Хевисайда, N – объем выборки, r – расстояние между парами точек при возрастающих значениях размерностей фазового пространства n) и затем определяют размерность аттрактора d наклоном зависимости $\ln C(r) = f(\ln r)$ в определенном диапазоне r.

Зависимость $\ln C(r)$ от $\ln r$ для исследуемого случая $n = 2 \div 8$ приведена на рис. 4.

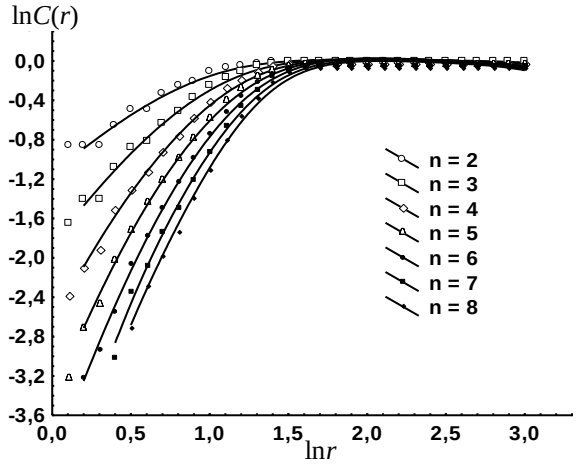


Рис.4. Зависимость ln $C(r)$ от ln r
Fig. 4. The dependence of ln $C(r)$ on ln r

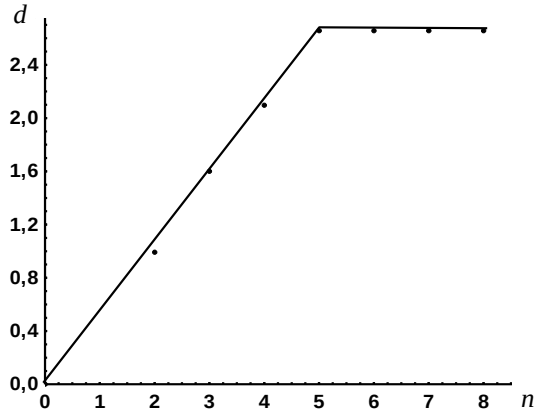


Рис.5. Зависимость d от n
Fig. 5. The dependence of d on n

По тангенсу углов наклона касательных к линейной части кривых данной зависимости определены величины размерности аттрактора d при различных значениях размерностей фазового пространства n. По найденным значениям размерностей аттрактора построена их зависимость от размерности фазового пространства (рис.5).

Результаты проведенного анализа показывают, что зависимость d от n выходит на насыщение при значениях размерности фазового пространства $n = 5$ и размерность аттрактора соответствует 2,76. Эти два фактора (выход зависимости $d = f(n)$ на насыщение и дробное значение размерности аттрактора) свидетельствует о том, что в исследуемой нами системе реализуется детерминированный (динамический) хаос.

В качестве критерия хаотичности протекающих процессов выбирается наличие экспоненциальной неустойчивости траекторий, количественной мерой которой являются ляпуновские показатели (λ_i), характеризующие чувствительность системы к начальным условиям [6].

Расчеты показателей Ляпунова (λ_1, λ_2, λ_3), энтропии Колмогорова – Синая ($h=\lambda_1$) и времени ($t = 1/h$), на которое можно предсказать поведение системы, проводили по экспериментальным данным (рис. 1), с использованием некоммерческой программы TISEAN 2 (табл.) [7]. График зависимости показателей Ляпунова от длины временного ряда приведен на рис. 6.

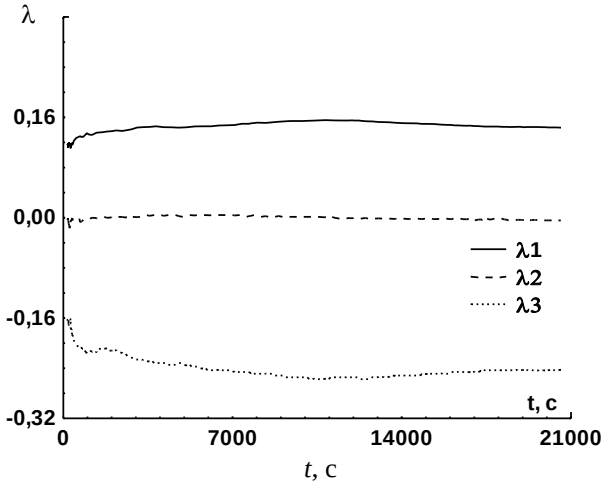


Рис. 6. Зависимость показателей Ляпунова от длины временного ряда

Fig. 6. Lyapunov's indicators as a function of time series length

Полученные результаты показывают, что $\lambda_1>0$, $\lambda_2=0$, $\lambda_3<0$, и данное обстоятельство свидетельствует о реализации в исследуемой системе динамического хаоса.

В таблице приведены характеристики динамики процесса окисления глутатиона в присутствии оксигенированных комплексов железа(II) с диметилглиоксимом и цитозином, полученные разными методами.

Результаты анализа временных рядов, приведенные в таблице, показывают, что для всех трех случаев значения наибольших показателей Ляпунова и энтропии Колмогорова – Синая положительны, сумма всех ляпуновских показателей (λ_1, λ_2 и λ_3) меньше нуля, а величины размерностей аттрактора больше 2 и принимают дробные значения. Все эти факты свидетельствуют о том, что в исследуемой системе возникают диссипативные структуры в виде реализации динамического хаоса пространственно-временного характера.

Кафедра общей и неорганической химии

Таблица

Характеристики динамики процесса окисления глутатиона, полученные разными методами анализа временных рядов

***Table.* Characteristic of dynamics of oxidation processes of glutathione obtained by the different methods of the analysis of time series**

Электрод	d	n	λ_1	λ_2	λ_3	h	t, с
Pt1	2,76	5	0,14	0	-0,24	0,14	7,14
Pt2	2,80	5	0,14	0	-0,22	0,14	7,14
Pt3	2,40	5	0,15	0	-0,27	0,15	6,67

В заключении отметим, что рассматриваемые походы описания динамики на основе анализа временных рядов могут быть с успехом применены по отношению к колебательным процессам любой природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-96526 р_юг_а) и ЦКП «Аналитическая спектроскопия», ГК №16.552.11.7051 по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007 – 2012 годы».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Быков В.И., Цыбенова С.Б.** Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД. 2011. 400 с.;
Bykov V.I., Tsybenova S.B. Nonlinear model of chemical kinetics. M.: KRASAND. 2011. 400 p. (in Russian).
2. **Николис Г., Пригожин И.** Познание сложного. Введение. М.: Мир. 1990. 334 с.;
Nicolis G., Prigozhine I. Cognition of Complexity. Introduction. M.: Mir. 1990. 334 p. (in Russian).
3. **Магомедбеков У.Г., Гасанова Х.М., Гасангаджиева У.Г., Абдулхамидов К.А., Муцалова С.Ш.** //Вестник Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2001. Т. 42. №2. С.75-88;
Magomedbekov U.G., Gasanova Kh.M., Gasangadzhieva U.G., Abdulkhamidov K.A., Mutsalova S.Sh. // Vestnik MGU. Ser.2. Khimiya. 2007. V. 62. N 3. P. 172-176 (in Russian).
4. **Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х.** //Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. 53. №6. С.74 – 83;
Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Gasanova Kh.M., Magomedbekov N.Kh. // Zhurn. Ross. Khim. Obchshestva by D.I. Mendeleyev. 2009. V. 53. N 6. P. 74-83 (in Russian).
5. **Takens F.** Lecture Notes in Math. Berlin. Springer. 1985. V. 1025. P. 99-106.
6. **Grasberger P., Procaccia I.** //Physica D. 1983. V. 9. N 1. P. 189-208.
7. **Ляпунов А.М.** Общая задача об устойчивости движения. Черновцы: Меркурий ПРЕСС: 2000. 386 с.;
Lyapunov A.M. The general problem of stability of motion. Chernovtsy: Mercury Press: 2000. 386 p. (in Russian).
8. Программы для обработки временных рядов TISEAN 2.1. http://www.mpipks-dresden.mpg.de/~tisean;
Programs for processing time series TISEAN 2.1. http://www.mpipks-dresden.mpg.de/~tisean

УДК 547.7.52.32

В.Я. Толмачева, В.Г. Бондалетов, Л.В. Тимощенко, Е.И. Ионова

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 9-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)КАРБАЗОЛА СО СПИРТАМИ

(Томский политехнический университет)
e–mail: larissa1511@gmail.com

Изучена кинетика взаимодействия 9-(гидроксиметил)карбазола (9-ГМК) со спиртами. Установлено, что образование 9-(алкоксиметил)карбазолов происходит только в избытке спиртов в присутствии кислотного катализатора. Определена реакционная способность 9-ГМК по отношению к различным спиртам сравнением констант скоростей псевдопервого порядка и констант равновесия. Изучено влияние относительной кислотности спиртов и заместителей в карбазольном ядре на скорость взаимодействия 9-ГМК со спиртами.

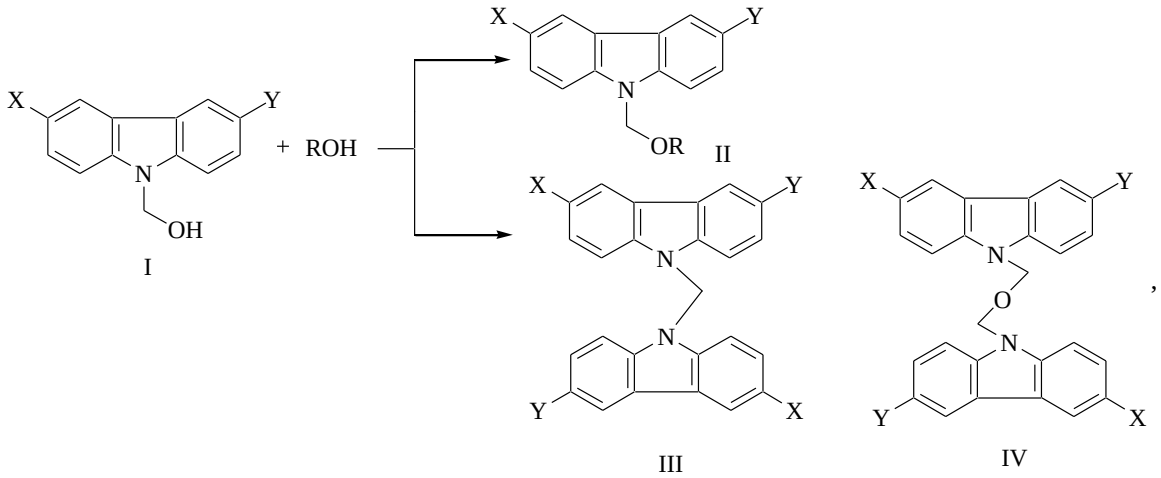
Ключевые слова: алкоксиметилкарбазолы, спирты, кинетика, реакционная способность

9-(Гидроксиметил)карбазол (9-ГМК) – очень своеобразное соединение в ряду карбазола. Являясь одним из простейших гидроксиалкильных производных, он в то же время относится к наименее изученным соединениям этого ряда, что обусловлено трудностью исследования его реакционной способности из-за его чрезвычайной лабильности: легкой гидролизуемости, склонности к образованию сшитых нерастворимых продуктов. В то же время в ряду N-оксиметиламинов 9-ГМК, за счет пониженной основности атома азота пиррольного кольца, отличается относительной устойчивостью, тогда как многие другие N-оксиметиламины не могут быть даже выделены в индивидуальном виде.

Целью данной работы является исследование кинетики взаимодействия 9-ГМК (I) со спиртами.

Было установлено, что образование 9-(алкоксиметил)карбазолов (II) происходит только в избытке спиртов в присутствии кислотного катализатора.

В эквимолярных соотношениях реагентов получаются, в основном, 9,9’-дикарбазолилметан (III) и 9,9’-дикарбазолилдиметиловый эфир (IV):



где X, Y = H, CH_3, Cl, NO_2; R = CH_3, CH_2CH_3, CH_2–CH=CH_2, $CH_2C_6H_5$, CH_2–CH_2Cl, $CH_2CH_2CH_3$, CH–$(CH_3)_2$.

Реакция образования простых эфиров 9-ГМК является обратимой за счет гидролиза эфиров выделяющейся при реакции водой. Подтверждением этому служило появление в подкисленном, слегка подогретом спиртовом растворе эфира исходного 9-ГМК. Обратимость данной реакции подтверждается также наблюдаемой линейной зависимостью $\lg(\bar{x} - x)$ от времени, где $\bar{x}$ – равновесная концентрация, x – текущая концентрация эфира (рис. 1). Такая зависимость характерна для обратимых реакций первого кинетического порядка [1].

Суммы констант скоростей прямой k и обратной k' реакций, найденные по наклону данных

прямых и вычисленные в нескольких точках кинетических кривых по формуле (1), хорошо совпали.

$$k + k' = \frac{2{,}3}{\tau} \lg \frac{\bar{x}}{\bar{x} - x}, \qquad (1)$$

$$K_p = \frac{\bar{x}}{[A_o] - \bar{x}}, \qquad (2)$$

где A_o – начальная концентрация 9-ОМК, моль/л,

$$k' = \frac{K_p}{1 + K_p}(k + k'), \qquad (3)$$

$$k' = \frac{k + k'}{1 + K_p}. \qquad (4)$$

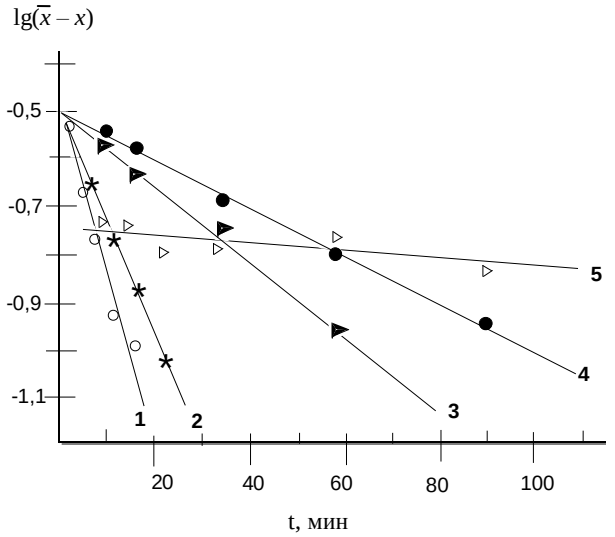


Рис. 1. Зависимость $\lg(\bar{x} - x)$ от времени. 1 – бензиловый эфир 9-ГМК, 2 – аллиловый эфир 9-ГМК, 3 – этиловый эфир 9-ГМК, 4– пропиловый эфир 9-ГМК, 5 – изопропиловый эфир 9-ГМК

Fig. 1. Dependence of $\lg(\bar{x} - x)$ on time. 1 – benzyl ether of 9-HMC, 2 – allyl ether of 9-HMC, 3 – ethyl ether of 9-HMC, 4 – propyl ether of 9-HMC, 5 – isopropyl ether of 9-HMC

Значения констант равновесия K_p, k и k', рассчитанных по уравнениям (2) – (4), представлены в табл. 1.

Таблица

Кинетические параметры реакций 9-(гидроксиметил)карбазолов со спиртами R–OH ($C_{9\text{-ГМК}}$ = 0,338 моль/л, $C_{\text{ортофосфорной кислоты}}$ = 0,61·10^{-2} моль/л, T=40°C)

Table. **Kinetic parameters of reactions between 9-hydroxymethyl carbazoles and alcohols R–OH ($C_{9\text{-HMC}}$ = =0.338 mol/l, C of orthophosphoric acid = 0.61·10^{-2} mol/l, T=40°C)**

I	R	K_p	$k \cdot 10^2$, мин$^{-1}$	$R' \cdot 10^2$, мин$^{-1}$
1	2	3	4	5
9-ГМК	CH_3	15,90	7,73	0,49
–“–	$CH_2C_6H_5$	14,36	7,31	0,51
–“–	CH_2–CH=CH_2	10,26	5,13	0,50
–“–	CH_2CH_3	8,39	1,60	0,19
–“–	$CH_2CH_2CH_3$	8,13	1,11	0,14
–“–	CH–$(CH_3)_2$	1,36	0,22	0,16
3-метил-9-ГМК	$CH_2C_6H_5$	39,82	32,65	0,82
3-хлор-9-ГМК	–“–	3,25	1,17	0,36
3,6-дихлор-9-ГМК	–“–	0,66	0,032	0,048
3-нитро-9-ГМК	–“–	0,11	0,002	0,02
1	2	3	4	5

Чистоту продуктов и текущие концентрации определяли методом ТСХ [2].

Увеличение констант скоростей прямой реакции k и константы равновесия K_p согласуются со значениями кислотности спиртов [3], представленных на рис. 2.

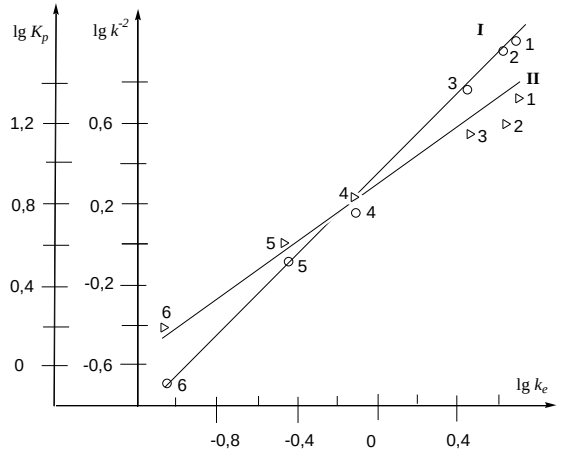


Рис. 2. Зависимость констант скоростей (I) и равновесия (II) от относительной кислотности спиртов

Fig. 2. Dependence of rate constant (I) and equilibrium constant (II) on relative acidity of alcohols

Соотношение константы скорости и равновесия реакций с алифатическими спиртами по уравнению Тафта [3] хорошо видно на рис. 3.

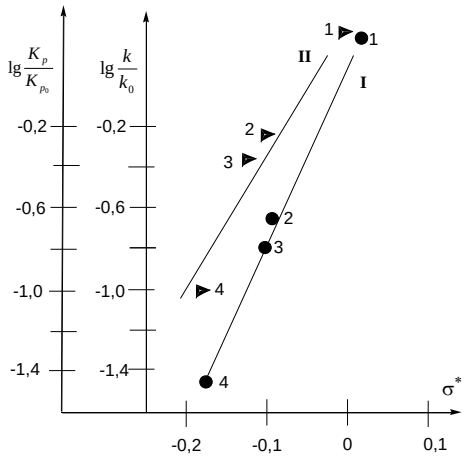


Рис. 3. Корреляция констант скоростей (I) и равновесия (II) по Тафту: 1 – метиловый спирт, 2 – этиловый спирт, 3 – пропиловый спирт, 4 – изопропиловый спирт, 4 – бензиловый спирт

Fig. 3. Taft's correlation of rate constants (I) and equilibrium constants (II): 1 – methanol, 2 – ethanol, 3 – propanol, 4 – isopropanol, 5 – benzyl alcohol

$$\lg\frac{k}{k_0} = \rho^*\sigma^*, \qquad (5)$$

$$\lg\frac{K_p}{K_{p_0}} = \rho^*\sigma^*, \qquad (6)$$

где σ*– индуктивная константа заместителя, ρ* – мера чувствительности реакции к индуктивным эффектам, k_0 и K_{p0} – константы скорости и равновесия реакции с метиловым спиртом, k и K_p – константы скорости и равновесия реакций с другими алифатическими спиртами.

С целью установления влияния заместителей в карбазольном ядре на реакционную способность 9-ГМК изучена кинетика реакций 3-метил-, 3-хлор-, 3,6-дихлор- и 3-нитро-9-ГМК с бензиловым спиртом в условиях, идентичных реакции незамещенного 9-ГМК. Введение заместителей в карбазольное ядро, как видно из табл. 1, изменяет скорость реакции: электронодонорный заместитель, каким является метильная группа CH_3, увеличивает скорость реакции, а наличие электроноакцепторных заместителей (хлор-, нитро-), приводит к снижению скорости взаимодействия 9-ГМК со спиртом. Константы скорости и равновесия реакций коррелируются с $\sum\sigma$ – константами *пара*-заместителей карбазольного ядра (рис. 4), найденными при исследовании ионизации карбазола по типу кислот, по уравнениям Гаммета (7) и (8) [4].

$$\lg\frac{k}{k_0} = \rho\sum\sigma \qquad (7)$$

$$\lg\frac{K_p}{K_{p_0}} = \rho\sum\sigma \qquad (8)$$

где k и K_p – константы скорости и равновесия 3- и 3,6-замещенных 9-ГМК, k_0 и K_{p_0} – константы скорости и равновесия 9-ОМК.

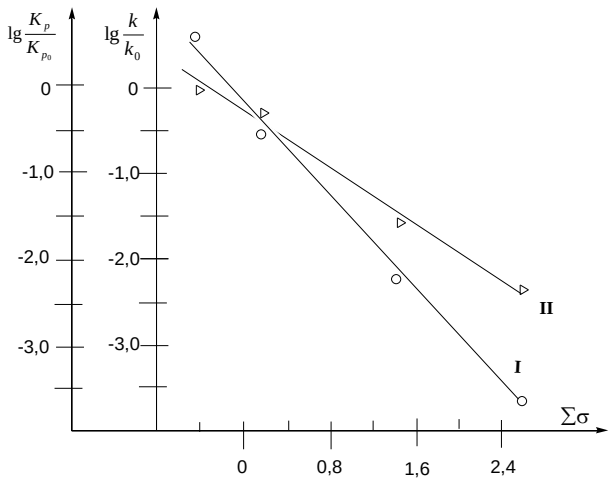


Рис. 4. Зависимость lg(k/k_0) (I) и lg(K_p/K_{p0}) (II) образования бензиловых эфиров 9-ОМК от $\sum\sigma$ карбазола

Fig. 4. Dependence of lg(k/k_0) (I) and lg(K_p/K_{p0}) (II) of formation of 9-HMC benzyl ethers on $\sum\sigma$ of carbazole

Полученные при этом отрицательные значения ρ подтверждают электрофильный механизм реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.** Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1984. 462 с.;
   Emanuel N.M., Knorre D.G. Course of chemical kinetics. M.: Vysshaya shkola. 1984. 462 p. (in Russian).
2. **Толмачева В.Я., Бондалетов В.Г., Тимощенко Л.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 2. С .68–70;
   Tolmacheva V.Ya., Bondaletov V.G., Timoshchenko L.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 2. P. 68-70 (in Russian).
3. Современные проблемы физической органической химии, М.: Мир. 1967. 560 с.
   Progress in Physical Organic Chemistry. V. 1 and 2. Ed. S.G. Cohen. A. Streitwieser, R.W. Tart, Wiley-Interscience. 1963.
4. **Жеребцов И.П., Жиганова А.А., Лопатинский В.П.** // Изв. Том. политехн. ин-та. 1975. Т. 272. С. 38–41;
   Zherebtsov I.P., Zhiganova A.A., Lopatinskiy V.P. // Izv. Tomsk. Politekh. Inst. 1975. V. 272. P. 38-41 (in Russian).

Кафедра технологии основного органического синтеза и высокомолекулярных соединений

УДК 541.1+536.412+531.756

Г.И. Егоров, Д.М. Макаров

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСИ ВОДА – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

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

Для бинарной смеси вода – диметилсульфоксид (ДМСО) в интервале температур 298.15 - 323.15 К и давлений 0.1-100 МПа рассчитаны избыточные мольные объемы V_m^E и изменения избыточных мольных термодинамических характеристик: энергии Гиббса $\Delta_{P_o\to P}G_m^E$, энтропии $\Delta_{P_o\to P}S_m^E$ и энтальпии $\Delta_{P_o\to P}H_m^E$. Показано, что величины V_m^E отрицательны во всем интервале составов при всех значениях давлений и температур, а концентрационные зависимости $\Delta_{P_o\to P}G_m^E$, $\Delta_{P_o\to P}S_m^E$ и $\Delta_{P_o\to P}H_m^E$ характеризуются наличием экстремумов. В области малых добавок ДМСО на концентрационной зависимости $\Delta_{P_o\to P}H_m^E$ наблюдается эндотермический максимум, изменение энтропии $\Delta_{P_o\to P}S_m^E$ при этих составах показывает снижение влияния давления в процессе упорядочивания.

Ключевые слова: вода, диметилсульфоксид, смеси неэлектролитов, влияние давления, избыточные термодинамические характеристики

Диметилсульфоксид (ДМСО), как растворитель и смеси на его основе широко применяются в исследованиях различных процессов в качестве среды. ДМСО незаменим при криоконсервации живых объектов, он является эндоцеллюлярным криопротектором, т.е. препятствующим формирование кристаллов льда за счет образования водородных связей с молекулами воды. В процессах охлаждения и сжатия термодинамические свойства жидких систем, характеризующихся наличием сетки водородных связей, определяются, прежде всего, степенью возмущения сетки водородных связей в смеси. Понижение температуры приводит к уменьшению интенсивности межмолекулярного и внутримолекулярного движения, а повышение давления – к сокращению межмолекулярного пространства, приводящее также к снижению интенсивности движения молекул.

В данной работе для смеси вода (1) – ДМСО (2) в интервале температур 298.15-323.15 К изучено влияние давления от атмосферного до 100 МПа на избыточные мольные термодинамические характеристики: объем V_m^E, энергию Гиббса $\Delta_{P_o\to P}G_m^E$, энтропию $\Delta_{P_o\to P}S_m^E$, энтальпию $\Delta_{P_o\to P}H_m^E$. Для расчета использовали ранее измеренные для этой смеси коэффициенты сжимаемости до 100 МПа [1], плотности [2] и избыточные термодинамические характеристики [3,4] при атмосферном давлении. Величины $\Delta_{P_o\to P}Y_m^E$ (Y=G,S, H) с индексами "$_P$" и "$_{Po}$" относятся, соответственно, к давлению P и P_o= 0.101 МПа (атмосферное давление).

Избыточные мольные объемы V_m^E рассчитывали по выражению:

$$V_m^E = V_m - x_1V_{m1} - x_2V_{m2} = x_1M_1(1/\rho - 1/\rho_1) + x_2M_2(1/\rho - 1/\rho_2), \quad (1)$$

где ρ_1, x_1, V_{m1}, M_1 и ρ_2, x_2, V_{m2}, M_2, – плотности, мольные доли, мольные объемы и молярные массы, соответственно, воды и ДМСО (индекс 1 относится к воде, индекс 2 – к ДМСО); ρ – плотности их смесей. Погрешность определения величины V_m^E не превышала ±0.02 см^3·моль$^{-1}$.

Величины V_m^E были описаны уравнением Редлиха - Кистера [5].

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

Для анализа описания экспериментальных результатов и их совместимости была применена обработка, предложенная в работе [6], рассмотрены зависимости изменения величины V^E/x_1x_2 при всех температурах. Оптимальная степень n уравнения (2) определялась стандартным отклонением, которое рассчитывалось

$$\sigma = \left[\sum_{i=0}^{i=n}(V^E_{экспер} - V^E_{рассч})^2/(N-(n+1))\right]^{1/2}, \quad (3)$$

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

Расчет избыточных мольных термодинамических величин $\Delta_{P_o\to P}G_m^E$, $\Delta_{P_o\to P}S_m^E$ и $\Delta_{P_o\to P}H_m^E$ проводили по методике, подробно описанной ра-

нее [7-8]. Погрешность рассчитанных изменений избыточных мольных энергий Гиббса $\Delta_{P_o \to P} G_m^E$ не превышала ±1%, погрешности изменений избыточных мольных энтропий и энтальпий не превышала ±8%.

Таблица 1

Коэффициенты A_i (см^3·моль$^{-1}$) уравнения (2) и стандартные отклонения σ (см^3·моль$^{-1}$)

***Table 1.* Coefficients A_i (cm^3·mol^{-1}) in equation (2) and standard deviations σ (cm^3·mol^{-1})**

T, К	*P*, МПа	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ
298.15	0.101	-3.69575	-2.00885	-0.22807	1.71833	1.73523	0.004
	10.0	-3.44638	-1.97696	-0.64192	1.75865	2.35195	0.005
	25.0	-3.16027	-1.89184	-0.78774	1.82726	2.60797	0.008
	50.0	-2.75985	-1.66686	-0.35373	1.75691	2.09452	0.003
	75.0	-2.25531	-1.71444	0.54118	1.47478	1.35951	0.009
308.15	0.101	-3.66315	-1.86099	-0.00232	1.48514	1.46569	0.004
	10.0	-3.47211	-1.83708	0.00157	1.65557	1.40792	0.003
	25.0	-3.20188	-1.67734	-0.23306	1.53065	1.86624	0.003
	50.0	-2.72498	-1.50172	-0.20052	1.26940	1.99620	0.004
	75.0	-2.27257	-1.65847	0.49728	1.59599	0.84526	0.006
	100.0	-2.18200	-1.64706	-0.15608	1.62368	2.21767	0.006
323.15	0.101	-3.63169	-1.71726	0.20365	1.30316	1.14921	0.005
	10.0	-3.46003	-1.74086	0.23182	1.46266	1.05529	0.004
	25.0	-3.24117	-1.67006	0.23163	1.40344	1.12841	0.003
	50.0	-2.79508	-1.46906	0.19561	1.13261	1.30637	0.003
	75.0	-2.27613	-1.41161	0.24845	1.30058	1.05602	0.005
	100.0	-2.31074	-1.45095	0.74242	1.59816	0.49402	0.006

Как показано на рис. 1, образование смеси вода – ДМСО идет с уменьшением мольного объема (величины V_m^E отрицательны во всем интервале составов), зависимости $V_m^E = f(x_2)$ проходят через минимум при $x_2 \approx 0.4$. Сравнение полученных результатов V_m^E, измеренных при атмосферном давлении, с литературными данными [9-13] показывает их хорошую сходимость. Смешивание ДМСО и воды приводит к образованию сильных ассоциатов в смеси и образованию более эффективной упаковки системы за счет образования водородных связей между H_2O и ДМСО. Изменение температуры слабо влияет на абсолютную величину V_m^E (рис. 2). При подъеме температуры с 298.15 до 323.15 К при атмосферном давлении наибольшие изменения в величине $\Delta_{298K \to 323K} V_m^E$ наблюдаются при $x_3 \approx 0.3$, и они составляют порядка 0.04 см^3/моль или 4.3%. Увеличение давления с атмосферного до 75 МПа (рис. 2) приводит к большему уменьшению абсолютной величины $\Delta_{P_o \to P} V_m^E$, характеризующей общее ослабление взаимодействия между молекулами воды и ДМСО. Такие изменения V_m^E от давления и температуры связаны с присутствием сильных ассоциатов (комплексов) определенного состава. Ранее [14-19] были сделаны предположения об образовании в смеси вода–диметилсульфоксид комплексов состава 3:1 и 2:1. Проведенные исследования фазовых диаграмм [20], указали присутствие в системе вода–ДМСО двух комплексов состава 3:1 и 2:1. Факт существования комплексов состава 2:1 подтвержден и в работе [21] исследованиями диэлектрической спектроскопии переохлажденных водных растворов ДМСО.

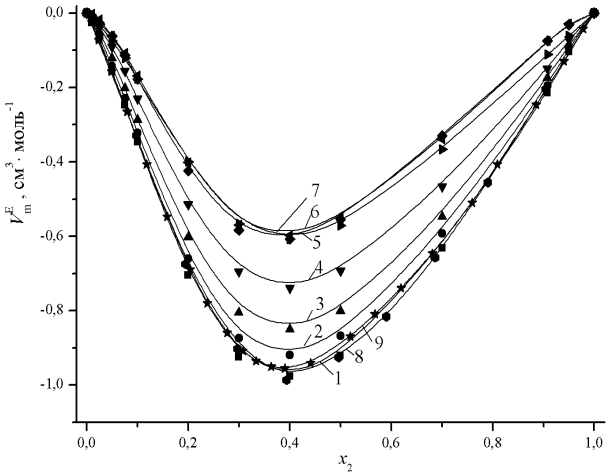


Рис. 1. Зависимости избыточных мольных объемов V_m^E смеси вода – диметилсульфоксид от состава при различных параметрах состояния. Наши данные при T=298.15 K: 1 – P=0.101 МПа, 2 – 10 МПа, 3 – 25 МПа, 4 – 50 МПа, 5 – 75 МПа; 6 – при T=308.15 K и 100 МПа; 7 – при 323.15 K и 100 МПа. Литературные данные: 8 – при T=298.15 K и P=0.101 МПа [9]; 9 – при T=298.15 K и P=0.101 МПа [13]

Fig. 1. Dependences of excess molar volumes V_m^E of water - dimethylsulfoxide mixture on composition at different state parameters. Our data at T=298.15 K: 1 – P=0.101 MPa, 2 – 10 MPa, 3 – 25 MPa, 4 – 50 MPa, 5 – 75 MPa; 6 – for T=308.15 K and 100 MPa; 7 – for 323.15 K and 100 MPa. Literature data: 8 – for T=298.15 K and P=0.101 MPa [9]; 9 – for T=298.15 K and P=0.101 MPa [13]

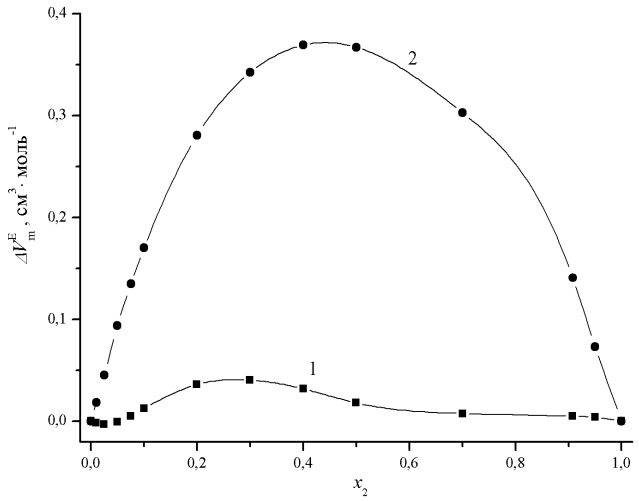


Рис. 2. Изменения в избыточных мольных объемах ΔV_m^E смеси вода – диметилсульфоксид от состава: 1 – при подъеме температуры с 298.15 К до 323.15 К при P=0.101 МПа; 2 – при подъеме давления с 0.101 МПа до 75 МПа при 298.15К

Fig. 2. Changes in excess molar volumes ΔV_m^E of water - dimethylsulfoxide mixture on composition: 1 – at P=0.101 MPa and temperature increase from 298.15 K to 323.15 K and; 2 – at T=298.15 K and pressure increase from 0.101 MPa to 75 MPa

Как видно из рис. 3, зависимость $\Delta_{P_o \to P} G_m^E = f(x_2)$ проходит через минимум в области составов $x_2 \approx 0.4$, величины $\Delta_{P_o \to P} G_m^E$ отрицательны во всей области составов. Увеличение давления приводит к росту абсолютных величин $\Delta_{P_o \to P} G_m^E$ во всей области составов при всех температурах. Влияние температуры на положение экстремума незначительно, отклонение находятся в пределах погрешности. Зависимость $-T\Delta_{P_o \to P}(S_m^E) = f(x_2)$ проходит через минимум при $x_2 \approx 0.05$ и максимум при $x_2 \approx 0.3$ (рис. 3). Рост давления приводит к уменьшению упорядоченности в системе при составах с малыми добавками ДМСО и увеличению порядка при $x_2 \approx 0.3$. Изменение энтропии $\Delta_{P_o \to P} S_m^E$ при составах $x_2 \approx 0.05$ является следствием ослабления гидрофобных эффектов [22], а изменение энтропии при $x_2 \approx 0.3$ – следствием усиления ассоциативных процессов (образование комплексов 2:1) из-за сжатия в смеси.

Как видно из рис. 3, зависимость $\Delta_{P_o \to P} H_m^E = f(x_2)$ проходит через глубокий минимум при $x_2 \approx 0.3$. Это значит, что при сжатии смеси наиболее сильно изменяется энергия межмолекулярного взаимодействия смеси состава, где наибольшая концентрация комплексов состава 2:1.

Рассчитанные нами величины $\Delta_{P_o \to P} H_m^E$ и данные работы [4], где приведены значения H_m^E при атмосферном давлении при 298.15 К смеси H_2O-ДМСО, позволили рассчитать энтальпии смешения H_m^E воды и диметилсульфоксида при давлениях до 75 МПа (табл. 2).

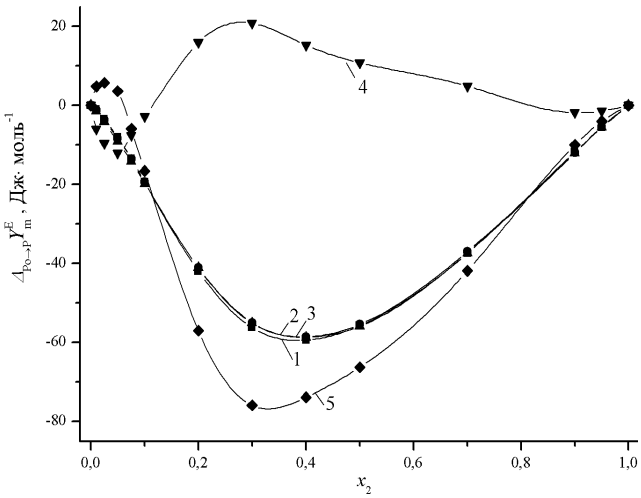


Рис. 3. Изменения избыточных мольных термодинамических функций $\Delta_{P_o \to P} Y_m^E$ (*Y=G, H, -TS*) в смеси вода – диметилсульфоксид при 75 МПа. $\Delta_{P_o \to P} G_m^E$: 1 – 298.15 К, 2 – 308.15 К, 3 – 323.15 К; $-T\Delta_{P_o \to P}(S_m^E)$: 4 –308.15 К; $\Delta_{P_o \to P} H_m^E$: 5 – 308.15 К

Fig. 3. Changes in excess molar thermodynamic functions $\Delta_{P_o \to P} Y_m^E$ (*Y=G, H, -TS*) of water - dimethylsulfoxide mixture at 75 MPa. $\Delta_{P_o \to P} G_m^E$: 1 – 298.15 К, 2 – 308.15 К, 3 – 323.15 К; $-T\Delta_{P_o \to P}(S_m^E)$: 4 –308.15 К; $\Delta_{P_o \to P} H_m^E$: 5 – 308.15 К

Таблица 2

Энтальпии смешения H_m^E (Дж·моль$^{-1}$) воды и диметилсульфоксида при 298.15К и давлении 75 МПа

***Table 2.* Enthalpies of mixture H_m^E (J·mol^{-1}) of water and dimethylsulfoxide at 298.15 K and pressure of 75 MPa**

x_2	H_m^E	x_2	H_m^E
0	0	0.3	-2820.0
0.01	-171.7	0.4	-2834.6
0.025	-428.1	0.5	-2581.1
0.05	-821.1	0.7	-1673.3
0.075	-1181.9	0.9	-529.7
0.1	-1498.6	0.95	-272.4
0.2	-2409.5	1	0

Как видно из рис. 4, повышение давления приводит к увеличению абсолютной величины энтальпии смешения. В точке экстремума величина H_m^E при повышении давления от атмосферного до 75 МПа возрастает на 3.7%. Смешивание воды с диметилсульфоксидом, связанное с образованием комплексов 2:1 [14-19], приводит к образованию большего числа водородных связей. Если рассматривать происходящие процессы в смеси

только в проекции “разрушение-образование” водородных связей, то полученные данные свидетельствуют о том, что эндотермическая составляющая разрыва водородных связей вода – вода или ДМСО – ДМСО меньше экзотермической составляющей образования новых Н-связей. Хотя верно это утверждение, лишь при условии неизменности величины удельной энергии водородной связи в этом интервале давлений. Также нельзя исключить энергетические затраты на изменения конформационного состояния молекул ДМСО при их сжатии [23].

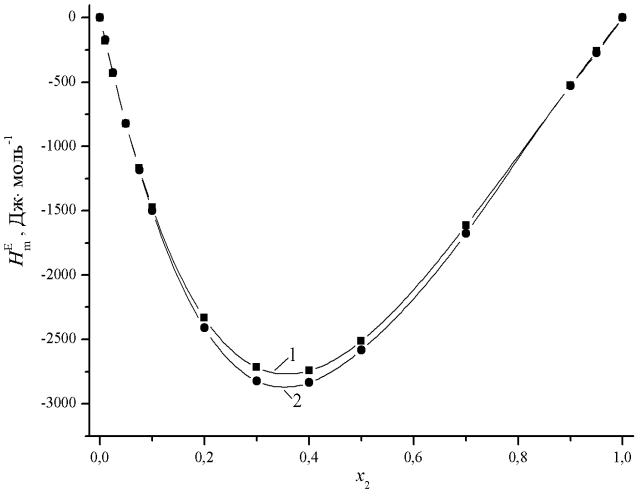


Рис. 4. Зависимости энтальпии смешения H_m^E в системе вода – диметилсульфоксид от состава при 298.15 К и различном давлении: 1 – 0.101 МПа (данные [24]); 2 – 75 МПа (данные этой работы)

Fig. 4. Dependences of enthalpy of mixing H_m^E in water - dimethylsulfoxide mixture on composition at 298.15 K and different pressure: 1 – 0.101 MPa [24]; 2 – 75 MPa (this work)

ВЫВОДЫ

Изменения избыточных термодинамических величин в системе вода – диметилсульфоксид с ростом давления связаns с уменьшением подвижности молекул и влиянием присутствующего в смеси комплекса $2H_2O$•••ДМСО.

Сжатие смеси приводит к увеличению экзотермичности процесса смешения воды и ДМСО. Изменение избыточной мольной энергии Гиббса определяется ее энтальпийной составляющей.

С повышением давления в смесях с малым содержанием ДМСО проявляется ослабление гидрофобных эффектов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-97501-р_центр_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Егоров Г.И., Макаров Д.М.** // Журн. физ. химии 2009. Т. 83. № 12. С. 2260–2267;
   Egorov G. I.; Makarov D. M. // Russ. J. Phys. Chem. A 2009. V. 83. N 12. P. 2058–2065
2. **Егоров Г.И., Макаров Д.М.** // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. №5. С. 805-810;
   Egorov G. I.; Makarov D. M. // Russ. J. Phys. Chem. A 2009. V. 83. N 5. P. 693–698.
3. **Lai J.T.W., Lau F.W., Robb D., Westh P., Nielsen G., Trandum Ch., Hvidt A., Koga Y.** // J. Solution Chem. 1995. V. 24. N. 1. P. 89-102.
4. **Glever H.L., Pigott S.P.** // J.Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. N 2. P. 221-225.
5. **Redlich O., Kister A.T.** // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. P. 345-348.
6. **Desnoyers J. E., Perron G.** // J. Solution Chem. 1997. V. 26. P. 749-755.
7. **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).
8. **Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М.** // Журн.физ. химии 1996. Т.70. №5. С.783-789;
   Egorov G. I.; Gruznov E.L., Kolker A.M. // Russ. J. Phys. Chem. A 1996. V. 70. N 10. P. 724-730.
9. **Aminabhavi T.M., Gopalakrishna B.** // J. Chem. Eng. Data 1995. V. 40. P. 856-861
10. **Saleh M.A., Akhtar S., Ahmed M.S., Uddin M.H.** // Phys. Chem. Liq. 2002. V. 40. P. 621-635.
11. **Markarian S.A., Asatryan A.M., Zatikyan A.L.** // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. P. 768-777.
12. **Torres R.B., Marchiore A.C.M., Volpe P.L.O.** // J. Chem. Thermodyn. 2006. V. 38. P. 526-541.
13. **Grande M.C., Julia J.A., Garcia M., Marschoff C.M.** // J. Chem. Thermodyn. 2007. V. 39. P. 1049–1056.
14. **Kenttamaa J., Lindberg J.J.** // Suomen Kem. 1960. V. 33. P. 32-35.
15. **Lindberg J.J., Majani C.** // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. P. 1477-1478.
16. **Fort R.J., Moore W.R.** // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 1112-1119.
17. **Safford G.J., Schaffer P.C., Leung D.S., Doebbler G.F., Brady G.W., Lyden E.F.X.** // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 2140-2159
18. **Schickman S.A., Amey R.L.** // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 98-102
19. **Kaatze U., Pottel R., Schafer M.**// J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 5623-5627
20. **Rasmussen D.H., MacKenzie A.P.** // Nature. 1968. V. 220. P. 1315-1317.
21. **Murthy S.S.N.** // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 6043-6049
22. **Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.** Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия. 1989. 312 с.;
    Kessler Yu. M. and Zaitsev A. L. Solvophobic Effects: Theory, Experiment and Practice. L.: Khimiya. 1989. 312 p. (in Russian).
23. **Schwartz M**. // Spectrochimica Acta. 1977. V. 33A. N 11. P. 1025-1032.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (1) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 661.25:66.09.147.3

К.Р. Рамазанов, А.В. Афонин, Д.А. Верин

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТА АММОНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ МАТОЧНИКА АКРИЛАТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

(ООО «САРАТОВОРГСИНТЕЗ»,
Саратовский государственный университет)
e-mail: verinalv@rambler.ru

Проведен анализ физико-химических основ процесса кристаллизации сульфата аммония из водных растворов, очищенных маточных растворов производства метилметакрилата и маточных растворов, загрязненных органическими примесями. Дана оценка влияния регулируемых технологических параметров (pH, температура, давление, состав маточника, наличие органических примесей) на процесс кристаллизации сульфата аммония.

Ключевые слова: сульфат аммония, кристаллизации, маточник производства метилметакрилата

В промышленном масштабе реализованным методом утилизации отходов акрилатных производств (метилметакрилата и метилакрилата) – сернокислотного маточника является переработка их в товарный сульфат аммония (СА) [1]. Технический сульфат аммония является ценным азотным удобрением в сельском хозяйстве.

Цель данной работы – оценка влияния регулируемых технологических параметров (pH, температура, давление, состав маточника, в т.ч. органических примесей и др.) на процесс кристаллизации СА по существующей схеме (рис. 1) на различных стадиях (аппаратах) промышленного производства СА. Проведен анализ физико-химических основ процесса кристаллизации СА в промышленных аппаратах из водных растворов или очищенных маточных растворов и маточных растворов, загрязненных органическими примесями с целью оптимизации технологического процесса получения СА. Выделение кристаллов СА происходит только из пересыщенных растворов [2].

Пересыщение раствора (ΔC) характеризуется разностью между концентрациями:

$$\Delta C = C^* - C, \quad (1)$$

где C^*, C – концентрации пересыщенного и насыщенного растворов сульфата аммония, %.

Весьма распространенным видом кристаллизации является химическое осаждение соли из растворов с помощью реагентов. В производственных условиях в нейтрализаторе (рис. 1, поз. 8) при pH 4,2-5,5 и температуре 90°С происходит химическое осаждение сульфата аммония из маточника акрилатных производств при нейтрализации газообразным аммиаком.

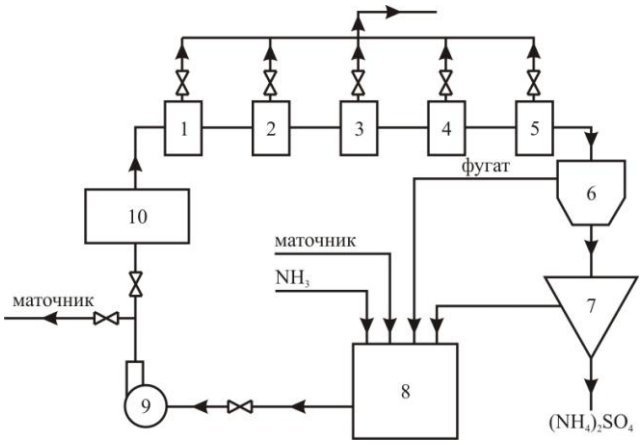


Рис. 1. Технологическая схема переработки маточного раствора акрилатного производства в сульфат аммония
Fig. 1. Technological scheme of processing the mother liquor of acrylate production to technical ammonium sulphate

Процесс кристаллизации разделяется на два периода – период образования зародышей и роста кристаллов. В заводских условиях стадии образования и роста кристаллов протекают не последовательно, а совмещены, например, образование сульфата аммония при нейтрализации маточника газообразным аммиаком в аппарате (рис. 1, поз. 8) во время роста кристаллов из ранее образовавшихся зародышей. В результате этого кристаллы СА состоят из частиц разного размера, т.е. имеют гранулометрический состав.

Особенно мелкие кристаллы получаются при химическом осаждении, когда достигаются большие пересыщения. При быстрой нейтрализации маточника газообразным аммиаком и недостаточном перемешивании, наряду с ростом уже образовавшихся кристаллов, появляются новые центры кристаллизации, что приводит к увеличению числа кристаллов и неоднородности осадка.

Скорость кристаллизации и размеры кристаллов зависят также от интенсивности перемешивания системы. Перемешивание системы в аппарате (рис. 1, поз. 8) происходит газообразным аммиаком (барботаж) и циркуляционным насосом (рис. 1, поз. 9). При выдерживании постоянной температуры нейтрализации равной 90°С (особенно важно) при pH 4,2-5,5 в нейтрализаторе (рис. 1, поз. 8) происходит изотермическая кристаллизация сульфата аммония за счет пересыщения (химическое осаждение). Образовавшиеся зародыши – кристаллы сульфата аммония за счет перемешивания по большому циркуляционному контуру поступают на ступени вакуум - кристаллизации, где в каждом аппарате (рис. 1, поз. 1-5) создается своя степень пересыщения, которая снижается от аппарата к аппарату за счет выпарки воды. Каждая степень пересыщения в каждом аппарате снимается за счет кристаллизации – роста кристаллов сульфата аммония и увеличения его массы. В идеале при создании пересыщения за счет вакуум-выпарки в каждом аппарате должен происходить рост кристаллов сульфата аммония на образованных уже зародышах в нейтрализаторе поз. 8. Однако на практике это условие не реализуется. Кроме аппарата (рис. 1, поз. 8) зародыши образуются дополнительно отдельно в аппаратах (рис. 1, поз. 1-5), что приводит к увеличению общей массы мелких кристаллов. Именно этим и объясняются очень частые забивки перетоков аппаратов (поз. 1-5) мелкими кристаллами при работе по существующей схеме (рис. 1).

Чтобы понять процесс кристаллизации СА, рассмотрим вопрос кристаллизации сульфата аммония из водных растворов или очищенных от органики маточных растворов [1].

Растворимость СА в воде (насыщенный раствор) медленно изменяется при повышении температуры [3, 4]. Выведена формула для аппроксимации зависимости экспериментальных значений [3, 4] растворимости от температуры:

$$C = 40{,}62 + 0{,}102T \qquad (2).$$

Расчетные значения растворимости по формуле (2) сведены в табл. 1. Они отличаются от экспериментальных данных [3, 4] при данной температуре с относительной погрешностью $\Delta<0{,}5\%$ в практически важном в промышленных условиях температурном диапазоне 20-100°С.

Таблица 1

Зависимость растворимости сульфата аммония от температуры

***Table 1.* Temperature dependence of the solubility of ammonium sulphate**

T, °C	Растворимость, %	Растворимость*, %
10	42,0	41,64
15	42,45	42,15
20	42,85	42,66
25	43,30	43,13
30	43,75	43,68
40	44,7	47,7
50	45,80	45,72
60	47,0	46,74
80	48,8	48,8
100	50,8	50,8

Примечание: * величина, рассчитанная по формуле (2)
Note: * value calculated on (2) formula

Кристаллизация СА наступает примерно на 3,4 градуса ниже, чем это соответствует состоянию насыщения [3]. Из формулы (2) следует изменение растворимости СА при изменении температуры:

$$\frac{dC}{dT} \approx \frac{\Delta C}{\Delta T} = 0{,}102\,\%/^{\circ}\mathrm{C}\,. \qquad (3)$$

Тогда предельная пересыщенность раствора СА составляет:

$$\Delta C = 3{,}4\times 0{,}102 = 0{,}35\%. \qquad (4)$$

Учитывая, что состояние пересыщения СА ниже состояния насыщения по температуре на 3,4°С [3] и концентрации 0,35%, мы получили формулу зависимости концентрации пересыщения от температуры:

$$C^* = 40{,}97 + 0{,}102T. \qquad (5)$$

Зависимость концентрации насыщения и пересыщения водного раствора СА от температуры приведена на рис. 2.

Рост кристаллов СА происходит в метастабильной области ограниченной зависимостями (1) и (2) (рис. 2). Чем шире зона кристаллизации (рис. 2, зона 3), тем больше возможность для роста кристаллов [3]. Однако зона кристаллизации сульфата аммония из водных растворов, где может происходить рост или укрупнение кристаллов очень мала по концентрации $\Delta C = 0{,}35\%$ и температуре $\Delta T = 3{,}4$°С. При загрязнениях маточного раствора органическими примесями эта величина снижается до $\Delta C = 0{,}25\%$ [3] или до $\Delta T = 2{,}4$°С. Поэтому определенную скорость роста кристаллов СА достигают путем интенсивного перемешивания рабочего раствора в циркуляционном контуре насосом (рис. 1, поз. 9) и за счет пребывания во взвешенном состоянии в кристаллоприемнике (рис. 1, поз. 6).

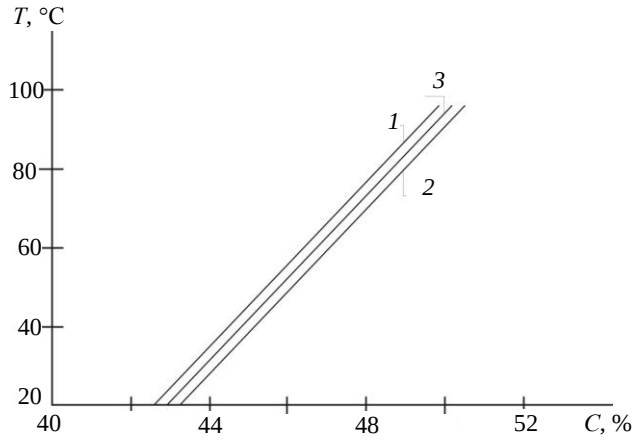


Рис. 2. Степень пересыщения сульфата аммония в водных растворах: 1 – зависимость растворимости (насыщения) по формуле (2); 2- зависимость пересыщения по формуле (6); 3 – зона роста кристаллов СА

Fig. 2. Ammonium sulphate oversaturation degree in aqueous solutions: 1 - the dependence of solubility (saturation) on Eq. (2); 2- the dependence of oversaturation on Eq (6); 3 - the growth zone of ammonium sulphate crystals

При заданной конфигурации стадии вакуум-кристаллизации, интенсивности перемешивания и отсутствия органических примесей кристаллизация СА из водных растворов должна происходить согласно зависимости, показанной на рис. 2. В промышленных условиях на каждой ступени (поз. 1–5) вакуум-кристаллизации происходит выпарка воды с понижением температуры. Так температура от аппарата поз. 1 до аппарата поз. 5 снижается от 105°С до 62°С. Удаление воды в каждом аппарате поз. 1–5 происходит экстенсивным путем при медленном поверхностном испарении за счет вакуума.

В каждом отдельном вакуум-кристаллизаторе поз. 1–5 происходит изотермическая, а в системе вакуум-кристаллизаторов поз. 1–5 политермическая кристаллизация СА. Для равновесных условий роста крупных кристаллов СА согласно зависимости на рис. 2 при политермической кристаллизации необходимо 8 аппаратов – кристаллизаторов. Рассмотрим процесс кристаллизации сульфата аммония при переработке реальных маточных растворов акрилатных производств в промышленных условиях.

В качестве сырья для получения СА используют маточные растворы производства МА и ММА с плотностью 1,27-1,33 г/см^3 и содержанием серной кислоты 25-30 % масс., бисульфата аммония (БСА) 40-48 % масс., органических примесей 5-10 % масс. Температура нейтрализации в аппарате поз. 8 не более 90°С, при которой концентрация насыщенного раствора СА составляет 49,8 % масс.

Методом лабораторного моделирования процесса нейтрализации в аппарате поз. 8 маточного раствора акрилатных производств газообразным аммиаком на стендовой установке и расчета процесса нейтрализации нами установлено, что в нейтрализаторе поз. 8 при pH 4,2-5,5 массовая доля СА достигает значения 72,42 %.

Поскольку растворимость СА при указанной температуре 50 % (рис. 2), то 22,42 % СА выпадает из раствора в виде зародышей или кристаллов. Из аппарата поз. 8 50%-ный раствор СА и зародыши кристаллов (22,42 % СА) вместе с рабочими растворами поз. 6 и поз. 7 поступают в большой циркуляционный контур на стадию вакуум-кристаллизации (рис. 1).

В теплообменнике поз. 10 рабочий раствор подогревается до температуры 105°С для растворения мелких кристаллов (1,3% СА), при этом концентрация насыщенного раствора СА достигает значения 51,3 %.

С теплообменника поз. 10 рабочий раствор 51,3 % СА поступает в аппараты поз.1–5 стадии вакуум-кристаллизации, где происходит рост кристаллов СА.

В табл. 2 приведен технологический режим стадии вакуум-кристаллизации при работе производства сульфата аммония по технологической схеме (рис. 1) [5]. Анализ работы отделения вакуум-кристаллизации производства СА по существующей схеме переработки маточника показывает скачкообразное или произвольное углубление вакуума (температуры) по ступеням (аппаратам) [5].

Работа при таком произвольном режиме изменения вакуума по ступеням приводит к забивке мелкими кристаллами СА того перетока от аппарата к аппарату, где глубже вакуум, что приводит к резкому испарению воды и пересыщению раствора и образованию мелких кристаллов. В отличие от крупных кристаллов в перетоках мелкие кристаллы сильно уплотняются. Эти обстоятельства свидетельствуют о неравновесности пересыщения раствора от аппарата к аппарату вакуум-кристаллизации.

Таблица 2

Технологический режим работы аппаратов стадии вакуум - кристаллизации сульфата аммония

Table 2. **Technological regime of apparatus operation at the step of vacuum crystallization of ammonium sulphate**

Позиция	*P* , кгс/ см^2	*T*, °С
Поз.1	-0,1÷ -0,41	84-98
Поз.2	-0,5÷ -0,61	76-90
Поз.3	-0,7÷ -0,81	61-76
Поз.4	-0,78÷ -0,89	25-69
Поз.5	-0,86÷ 0,96	48-63

Равновесным процесс пересыщения раствора считается, если величина создаваемого ва-

куума равна давлению насыщенных паров в данном интервале снижения температуры в данном аппарате и с постоянным градиентом уменьшения температуры от аппарата к аппарату в рабочем диапазоне температуры стадии вакуум - кристаллизации (105-62)°С. В связи с этим проведены расчеты равновесного давления насыщенных паров воды с органическими примесями от температуры. Результаты пересчета давления насыщенных паров воды в (кПА) в (кгс/см^2) приведены в табл. 3. В паровой фазе (конденсат сокового пара) содержится до 3 % масс метанола. Проведен расчет поправки на равновесное давление насыщенных паров метанола при температуре 80°С и 100°С по известным формулам [6].

Таблица 3

Зависимость равновесного давления насыщенных паров от температуры над насыщенными водными растворами СА с м.д. 37,5%, 41,2%, 44,5% и 47,5%

***Table 3.* Dependence of the equilibrium pressure of saturated vapors on the temperature over saturated aqueous solutions of ammonium sulphate with 37.5, 41.2, 44.5, and 47.5 wt %**

T,°С	*P*, кгс/см^2			
	37,5%	41,2%	44,5%	47,5%
50	-0,90	-0,90	-0,90	
60	-0,83	-0,84	-0,84	
70	-0,75	-0,75	-0,75	
80	-0,60	-0,62	-0,63	- 0,64
90	-0,41	-0,43	-0,45	- 0,46
100	-0,15	-0,18	-0,20	- 0,22

Результаты расчета давления насыщенных паров смеси метанола и воды при температуре 80°С и 100°С приведены в табл. 3.

При массовой доле СА от 37,5% до 47,5% в области температур менее 80°С давление насыщенных паров отличается незначительно.

Таким образом, в результате анализа физико-химических основ процесса кристаллизации СА на стадиях (аппаратах) производства СА из водных или очищенных растворов [1] и реальных маточных растворах акрилатных производств по существующей технологической схеме (рис. 1) установлено, что оптимальными технологическими условиями образования кристаллов с высоким выходом при нейтрализации аммиаком в нейтрализаторе поз. 8 является температура не более 90°С и pH 4,2-5,5. При этих условиях плавающая органика не «спекается», не крошится и не переходит во взвешенное состояние, загрязняя циркулирующий рабочий раствор и технический сульфат аммония. Для обеспечения роста кристаллов и увеличения выхода крупной фракции кристаллов сульфата аммония на стадии вакуум-кристаллизации в промышленных условиях необходимо проводить последовательное углубление вакуума по ступеням вакуум-кристаллизаторов поз. 1-5. Для обеспечения выхода крупной фракции кристаллов СА в конической части кристаллоприемника поз. 6 (рис. 1) и увеличения выработки технического сульфата аммония необходимо снижение температуры с 62°С в кристаллоприемнике поз. 6 до 30-40°С.

При переработке маточного раствора акрилатных производств постепенное накопление органических примесей до 24% в циркулирующем рабочем растворе (рис. 1) оказывает высаливающий эффект, и концентрация насыщенного раствора СА уменьшается от 42 % до 36 % (поз. 6) при температуре 60°С. При этом из-за увеличения вязкости рабочего раствора постепенно снижается коэффициент диффузии питательного вещества к поверхности растущего кристалла [2, 3] и к концу производственного цикла (2-3 суток) получаются мелкие и темные кристаллы сульфата аммония.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мовсум-заде Э.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 10. С. 3-10;
Movsum-sade E.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 10. P. 3-10 (in Russian).
2. **Позин М.Е.** Технология минеральных удобрений. Л.: Химия. 1983. 335 с.;
Pozin M.E. Fertilizer technology. L.: Khimiya. 1983. 335 p. (in Russian).
3. **Петренко Д.С.** Производство сульфата аммония. М.: Металлургия. 1969. 142 с.;
Petrenko D.S. Ammonium sulfate production. M.: Metallurgiya. 1969. 142 p. (in Russian).
4. **Соколовский А.А., Унанянц Т.П.** Краткий справочник по минеральным удобрениям. М.: Химия. 1977. 376 с.;
Sokolovskiy A.A., Unanyants T.P. A brief reference book on fertilizers. M.: Khimiya. 1977. 376 p. (in Russian).
5. Технологический регламент производства минеральных удобрений (сульфат аммония) № 49-03. ООО «Саратоворгсинтез». 2003. 176 с.;
Technological regulations of fertilizer production (ammonium sulfate) N 49-03. Saratovorgsintez Ltd. 2003. 176 p. (in Russian).
6. Краткий справочник химика. Л.: Химия. 1964. 284 с.
Chemist's brief reference book. L.: Khimiya. 1964. 284 p. (in Russian).

Кафедра химической технологии нефти и газа

УДК 66. 083. 3

С.В. Ковалев, К.С. Лазарев, М.С. Селезнева, И.В. Котельникова

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСМОТИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА

(Тамбовский государственный технический университет)
e-mail: sslldd@rambler.ru

В настоящей работе разработана методика и установка для проведения экспериментальных исследований осмотической проницаемости мембран в мембранных аппаратах с плоскими каналами в проточном режиме в зависимости от концентрации и температуры раствора.

Ключевые слова: мембрана, осмос, проницаемость

При математическом моделировании работы мембранного аппарата в расчетах используют коэффициент самодиффузии воды и коэффициент диффузии вещества в мембране. Однако данные величины экспериментально определить сложно, поэтому в расчетах используют коэффициент осмотической проницаемости. Зная коэффициент осмотической проницаемости, можно оценить вклад осмотического потока в массоперенос. Коэффициенты осмотической проницаемости можно определить экспериментальным путем. Для этой цели существуют мембранные ячейки различных типов. Наиболее простой является плоскокамерная ячейка [1]. Недостатком данной ячейки является то, что в ней не отражается гидродинамика реального аппарата, хоть и поддерживается режим перемешивания. С целью устранения недостатков ранее разработанной конструкции ячейки [1] решены вопросы проектирования и монтажа проточной установки оснащенной мембранным элементом с плоскими каналами, приведенной на рис. 1 и 2.

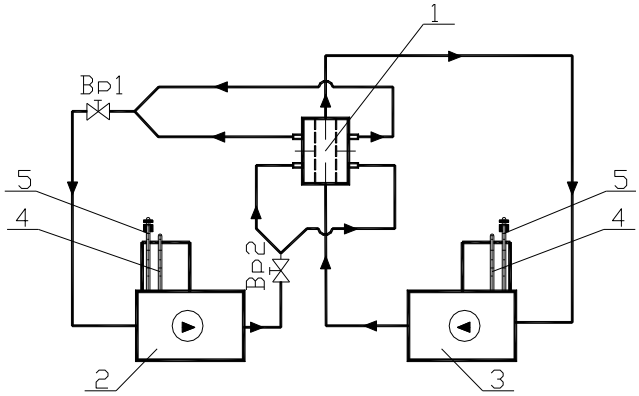


Рис. 1. Схема экспериментальной проточной установки для исследования диффузионной и осмотической проницаемости мембран
Fig. 1. Scheme of the experimental setup for studying the diffusion and osmotic permeability

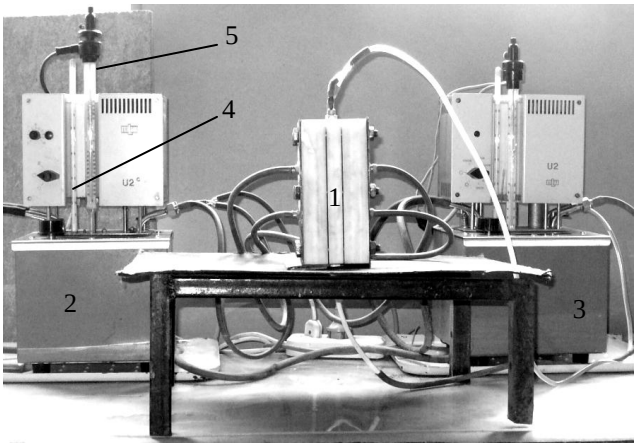


Рис. 2. Экспериментальная проточная установка для исследования диффузионной и осмотической проницаемости мембран
Fig. 2. Experimental flow system for the study of diffusion and osmotic permeability

Установка состоит из диффузионно-осмотической ячейки с плоскими каналами 1, термостатируемой емкости дистиллированной воды 2, термостатируемой емкости исходного раствора 3, термометра 4, контактного термометра 5 (рис. 1).

Экспериментальные исследования проводились на промышленно выпускаемых мембранах, типы и рабочие характеристики которых приведены в таблице.

Основным элементом установки (рис. 2) является ячейка 1, показанная на рис. 3. Она состоит из двух камер с плоскими каналами, образованными фланцами 2 и средней частью диффузионной ячейки 1. Для придания жесткости конструкции диффузионно-осмотическая ячейка снабжена пластинами 3, которые стягиваются шестью болтами 7 с гайками 8 и шайбами 9. На нижней и верхней средней части диффузионно-осмотической ячейки 1 имеются штуцер 5 для ввода исходного раствора и штуцера 4 вывода раствора. Также на внешней поверхности фланца 2 вмонтированы на резьбе два штуцера 6. Фланцы, средняя

часть диффузионной ячейки, штуцера были изготовлены из капролона.

Таблица

Рабочие характеристики мембран

***Table.* The performance of membranes**

Тип мембраны	МГА-95	МГА-80П	ОПМ-К	ESPA
Материал мембраны	ацетатцеллюлоза		полисульфонамид	
Рабочее давление, МПа	5,0	5,0	5,0	5,0
Удельная производительность, $м^3/м^2 \cdot с$	$1{,}11 \cdot 10^{-5}$	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$
Коэффициент задержания по 0,15% NaCl, не менее	0,95	0,80	0,92	0,98
Рабочий диапазон, pH	3 – 8	2 – 11	2 – 11	3 – 10
Максимальная температура, °С	50	45	45	45
Производитель	«Владипор», г. Владимир			«Hydranautics», США

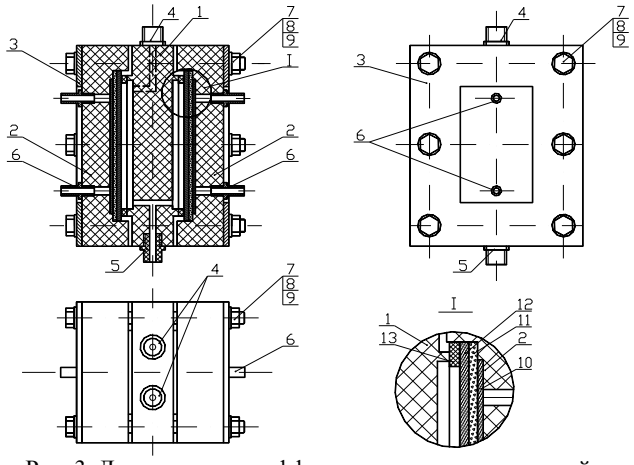


Рис. 3. Двухкамерная диффузионно-осмотическая ячейка
Fig. 3. Two-chamber diffusion-osmotic cell

При экспериментальном исследовании осмотической проницаемости обратноосмотическая мембрана 11, во избежание прогиба под действием температурных напряжений, зажималась между сеткой турбулизатором 10 и сеткой турбулизатором 12, упираясь в прокладку 13, которые соответственно были зажаты между поверхностью средней части диффузионной ячейки 1 и фланцами 2.

Методика проведения экспериментов по определению осмотической проницаемости мембран заключалась в следующем.

В термостатируемую емкость, снабженную насосом и мешалкой исходного раствора 3 (рис. 1) заливали три литра исследуемого раствора с определенной концентрацией, во вторую термостатируемую емкость 2 с насосом и мешалкой заливали три литра дистиллированной воды соответственно. Включали экспериментальную установку и задавали определенную температуру в обеих емкостях с помощью контактного термометра 5, затем выводили установку на рабочий режим, постоянная температура в термостатируемых емкостях и ячейке поддерживалась с помощью нагревателей, встроенных в емкости. Дополнительно за температурой растворов осуществлялся визуальный контроль с помощью термометров 4. Циркуляция и перемешивание растворов в камерах осуществлялась насосами. Рабочая площадь мембран составляла 0,0088 $м^2$.

Подача раствора в ячейку с плоскими каналами из разных термостатируемых емкостей осуществлялась прямотоком (рис. 4).

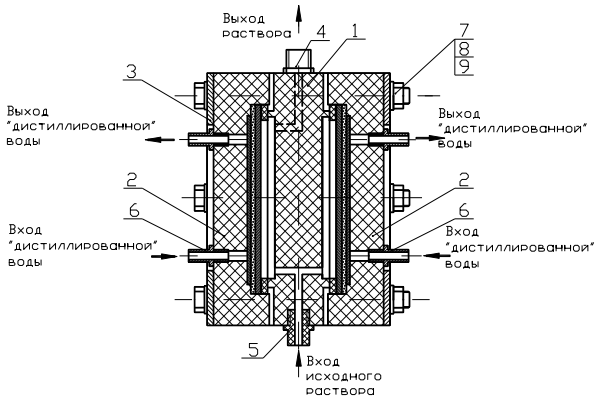


Рис. 4. Двухкамерная диффузионно-осмотическая ячейка с прямоточной подачей растворов
Fig. 4. Two-chamber diffusion-osmotic cell with a straight-feed solutions

Циркуляция и перемешивание растворов в камерах осуществлялись насосами. Эксперимент проводился с продолжительностью 2 – 5 часов. По окончании эксперимента отбирались пробы и подвергались анализу.

Осмотический поток растворителя через мембрану рассчитывали по следующей формуле:

$$J_{осм} = \frac{P_{осм}}{\delta}(C_1 - C_2), \qquad (1)$$

где $J_{осм}$ – осмотический поток растворителя, м/с; $P_{осм}$ – коэффициент осмотической проницаемости, $м^5/кг \cdot с$.

Коэффициент осмотической проницаемости рассчитывался по объему перенесенного растворителя и рабочим параметрам [1, 3]:

$$P_{осм} = \frac{\Delta V \cdot \delta}{(C_1 - C_2) \cdot F_м \cdot \tau}, \qquad (2)$$

где ΔV – объем перенесенного растворителя, $м^3$.

В работе были проведены эксперименты по определению коэффициентов осмотической проницаемости обратноосмотических мембран

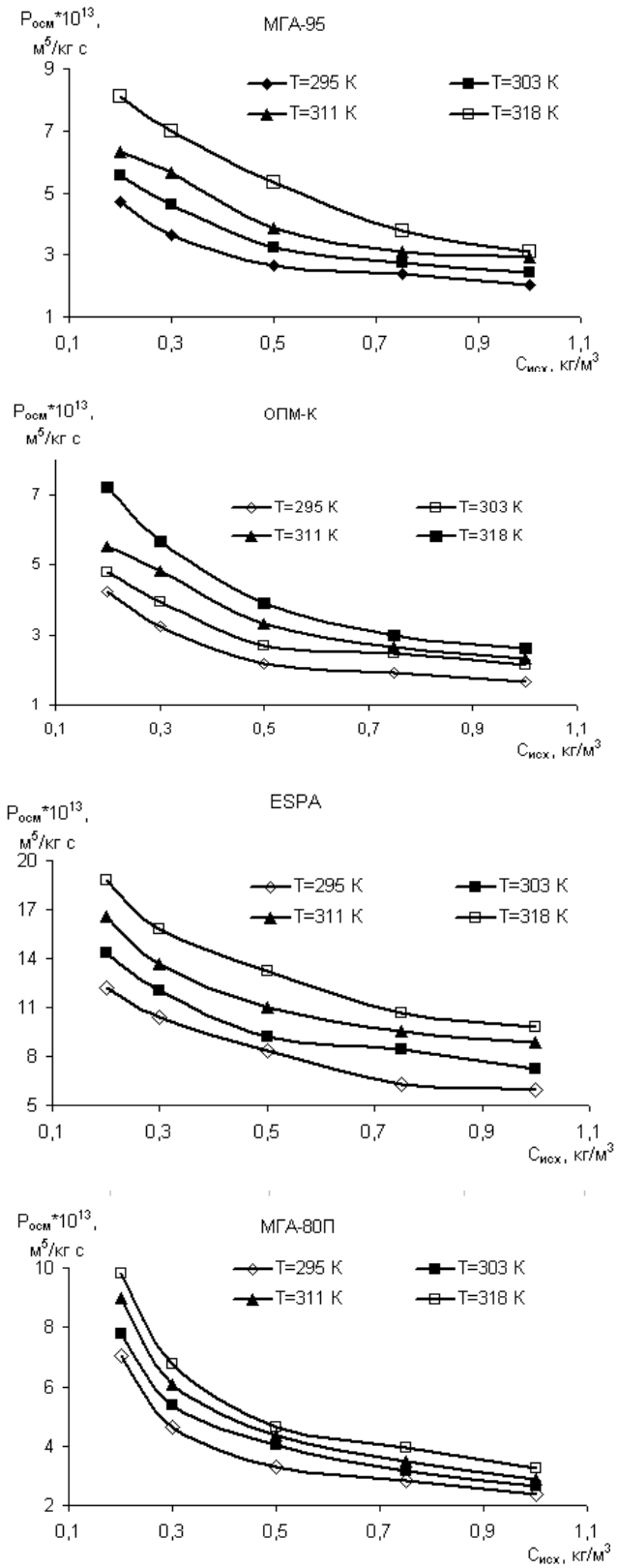


Рис. 5. Зависимость коэффициента осмотической проницаемости мембраны МГА-95, ОПМ-К, ESPA и МГА-80П от концентрации и температуры водного раствора сульфата железа
Fig. 5. Dependence of the osmotic permeability of the membrane MGA-95, OPM-K, ESPA, and MGA-80P on the concentration and temperature of aqueous solution of ferrous sulfate

МГА-95, ОПМ-К, ESPA, МГА-80П для водного раствора $FeSO_4$ с исходными концентрациями соли в растворе 0,2; 0,3; 0,5; 0,75, 1,0 кг/м^3 при температурах 295; 303; 311; 318 °К. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 5.

На рис. 5 представлена экспериментальная зависимость коэффициента осмотической проницаемости от концентрации. С увеличением концентрации из-за сорбции мембранами растворимых веществ происходит процесс изменения пористости структур (из-за набухаемости мембран, сужения диаметра пор) и как следствие – снижение коэффициента осмотической проницаемости.

Из экспериментальных зависимостей коэффициента осмотической проницаемости от исходной концентрации соли в растворе (рис. 5) видно, что при увеличении температуры осмотическая проницаемость увеличивается.

Данная экспериментальная установка предназначена для исследования осмотической проницаемости полимерных мембран для однокомпонентных и многокомпонентных растворов. Также на ней можно проводить эксперименты по изучению влияния изменения гидродинамики потоков (прямоток, противоток), использования турбулизирующих вставок и наложения электрических и температурных полей на разделяемый раствор.

ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе разработана установка и методика для исследования осмотической проницаемости в мембранных аппаратах с плоскими каналами.

2. Из экспериментальных данных, представленных в работе, видно, что осмотическая проницаемость падает с ростом исходной концентрации соли в растворе. Также анализируя экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что осмотическая проницаемость по раствору сульфата железа возрастает с ростом температуры раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лазарев С.И., Коробов В.Б., Коновалов В.И.** Исследование диффузионной и осмотической проницаемости полимерных мембран / Тамб. Ин-т хим. Машиностр. Тамбов. 1989. 12 с. Деп. В ОНИИТЭХИМа № 807-хп 89. **Lazarev S.I., Korobov V.B., Konovalov V.I.** Investigation of diffusion and osmotic permeability of polymeric membranes / Thumb. Institute of Chemical Engineering. Mashinostr. Tambov. 1989. 12. Dep. in ONIITEHIMa № 807-hp 89.
2. **Николаев Н.И.** Диффузия в мембранах. М.: Химия. 1980. 232 с.

Nikolaev N.I. Diffusion in membranes. Moscow: Chemistry. 1980. 232 p.
3. **Лазарев С.И., Горбачев А.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 113–115.
Lazarev S.I., Gorbachev A.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 2. P. 113-115.
4. **Рейтлингер С.А.** Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия. 1974. 272 с.
Reitlinger S.A. The permeability of polymeric materials. Moscow: Chemistry. 1974. 272 p.

УДК 541.B:546.76:549.76

Г.К. Шурдумов, Ю.Л. Карданова

СИНТЕЗ ВОЛЬФРАМАТА МЕДИ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ (Li_2WO_4–Na_2WO_4)эвт.–$CuSO_4$

(Кабардино-Балкарский государственный университет)
e-mail: shurdumova_m@mail.ru, kyl.85@mail.ru

В работе приводятся экспериментальные данные по разработке рационального способа получения вольфрамата меди и его синтезу и идентификации в расплавах системы (Li_2WO_4–Na_2WO_4)эвт.–$CuSO_4$.

Ключевые слова: синтез, вольфрамат меди, термический анализ, диаграмма плавкости

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ВОЛЬФРАМАТА МЕДИ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ (Li_2WO_4–Na_2WO_4)эвт.–$CUSO_4$

Вольфрамат меди обладает рядом практически полезных свойств (катализатор в неорганической и органической химии, низкоразмерный антиферромагнетик др.) [1-3]. Его способность давать ионно-ассоциативные комплексы с органическими основаниями в кислой среде в присутствии поливинилового спирта лежит в основе высокочувствительного спектрофотометрического метода определения меди в природных водах и биологических объектах [4]. Наряду с его регулируемым восстановлением смесями водяных паров и водорода удалось получить серию составов типа Cu-WO_2 и Cu-W, имеющих значения для металлокерамической технологии и пригодных для порошковой металлургии [5]. Представляют интерес также некоторые фазы - производные от вольфрамата меди, среди которых укажем Cu_3WO_6 - основной вольфрамат меди, впервые синтезированный авторами работы [6], обладающий смешанной ионно-электронной проводимостью с преобладанием электронной составляющей [7]. Другая группа подобных фаз - оксидные вольфрамовые бронзы меди типа Cu_xWO_6 (x=0,26; 0,34; 0,77), полученные электролизом расплавов смеси $CuWO_4$ и WO_3, при 800°C [8] и др.

В то же время, несмотря на приведенные интересные сведения о применении вольфрамата меди, он, как показывает всесторонний анализ проблемы, остается малоизученным объектом химии и физики вольфраматов d-блока, что в определенной степени связано с отсутствием рациональных методов его получения в высокочистом состоянии. В связи с этим отметим, что известен ряд способов синтеза вольфрамата меди, основанных на обменных реакциях в водных растворах $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ с Na_2WO_4 и H_2WO_4 с $Cu_2(OH)_2CO_3$[9] и твердофазном взаимодействии оксида меди с оксидом вольфрама(VI) [10], которые, однако, страдают рядом недостатков. В частности, как показывает эксперимент, при жидкофазном синтезе вольфрамата меди получается плохо фильтруемый мелкокристаллический осадок $CuWO_4$, с низким содержанием основного вещества (около 98%). Явление это общее и характерное для водной технологии синтеза вольфраматов элементов d-блока и связано с гидролитическими процессами [11, 12], вытекающими из химической природы реагентов – растворимых солей d-элементов – производных от m-кислотных слабых оснований и n-основных сильных кислот и вольфраматов щелочных металлов – солей от сильных однокислотных оснований и слабой двухосновной вольфрамовой кислоты.

В соответствии с этим, указанные соли подвергаются гидролизу – первые по катиону (повышение концентрации ионов водорода), вторые – по аниону (повышение концентрации гидроксоанионов), что наглядно иллюстрируется приводимыми ниже уравнениями гидролитических процессов в водных растворах $CuSO_4$ и Na_2WO_4:

$$2CuSO_4 + 2H_2O = [Cu\,(OH)]_2SO_4 + H_2SO_4 \quad (1)$$

$$Na_2WO_4 + H_2O = NaHWO_4 + NaOH \quad (2)$$

Вследствие этого, например, pH 1M растворов $CuSO_4$ и Na_2WO_4 имеют значения 5 и 9,4 соответственно. При этом при сливании растворов $CuSO_4$ и Na_2WO_4 в процессе синтеза $CuWO_4$ на

начальном его этапе происходит конденсация вольфрамат-ионов в кислой среде в паравольфрамат-ион и обменная реакция образовавшегося паравольфрамата натрия с $[Cu(OH)_2]_2SO_4$ по уравнениям:

$$12Na_2WO_4 + 7H_2O = Na_{10}W_{12}O_{41} + 14\,NaOH \quad (3)$$

$$Na_{10}W_{12}O_{41} + 5[Cu(OH)]_2SO_4 = 5[Cu(OH)]_{10}W_{12}O_{41} + 5Na_2SO_4 \quad (4)$$

$$Na_2WO_4 + [Cu(OH)]_2SO_4 = [Cu(OH)]_2WO_4 + Na_2SO_4 \quad (5)$$

Если учесть, что растворимость паравольфрамата и основного вольфрамата меди весьма незначительна (около $10^{-2} \div 10^{-3}$ масс. %), то становится очевидной неизбежность загрязнения синтезированного $CuWO_4$, как $[Cu(OH)]_{10}W_{12}O_{41}$ так и $[Cu(OH)]_2WO_4$ и невозможность синтеза высокочистого вольфрамата меди на основе обменных реакций $CuSO_4$, например, с вольфраматом натрия.

Что же касается твердофазных способов получения $CuWO_4$, то они протекают при высоких температурах (эвакуированная платиновая капсула, 800°C) и отличаются длительностью реакции между твердыми телами (4 дня) и др. [10]. Таким образом, в химии вольфрамата меди возникает необходимость поиска путей оптимизации процесса его синтеза, исключающих недостатки известных методов и разработки на этой основе рационального способа получения $CuWO_4$, отличающегося высокой производительностью и высоким выходом основного вещества, содержание которого в полученном препарате лежало бы в пределах «ч.д.а.» – «х.ч.», что с точки зрения авторов можно реализовать только на базе расплавной технологии.

Цель настоящей работы – решение этой задачи. Для ее достижения на основе расплавов базовой Li_2WO_4-Na_2WO_4 (эвтектический состав – 48,90 мол % Na_2WO_4) и рабочей (Li_2WO_4–Na_2WO_4)эвт.–$CuSO_4$ систем в работе использовались принципы химической термодинамики и физико-химического анализа, дифференциальный термический анализ (фоторегистрирующая установка НТР-64), термогравиметрический и кинетический методы, РФА (рентгеновский дифрактометр Дрон-6), количественный рентгенофлуоресцентный элементный анализ (РФлА) (рентгенофлуоресцентный анализатор МАКС-GV), методы химического, седиментационного анализов, просвечивающей электронной микроскопии (на приборе TESLA·BS-250). В качестве исходных веществ применялись перекристаллизованные и обезвоженные вольфраматы лития, натрия, сульфат меди, нитрат натрия марки «ч.», «ч.д.а.», «х.ч.» и «ч.» соответственно. Качество Li_2WO_4, Na_2WO_4, $NaNO_3$ проверялось также по их температурам плавления, которые обнаруживали хорошее совпадение с литературными данными [11].

Как нетрудно заметить, рабочая система (Li_2WO_4–Na_2WO_4)эвт. – $CuSO_4$, совмещает в себе диагональные сечения Li_2WO_4 – $CuSO_4$, $CuWO_4$ – Li_2SO_4, $CuWO_4$ – Na_2SO_4, Na_2WO_4 – $CuSO_4$ тройных взаимных систем $Li,Cu||SO_4,WO_4$ и $Na,Cu||SO_4,WO_4$, по которым возможны четыре обменных процесса, из которых для целей синтеза $CuWO_4$ имеют значение реакции:

$$Li_2WO_4 + CuSO_4 = CuWO_4 + Li_2SO_4 \quad (6),$$

$$Na_2WO_4 + CuSO_4 = CuWO_4 + Na_2SO_4 \quad (7)$$

В связи с этим, прежде чем приступить к синтезу $CuWO_4$ нами на основе метода Темкина – Шварцмана и уравнения изотермы Вант – Гоффа[12] проведена оценка термодинамической возможности реакций (6,7), данные по которым приводятся в табл. 1

Таблица 1

Изобарные потенциалы ΔG^0_T и константы равновесия K_p обменных реакций в системе (Li_2WO_4-Na_2WO_4)эвт. - $CuSO_4$.

Table 1. **Isobar potentials ΔG^0_T and equilibrium constants K_p of exchange reactions in (Li_2WO_4-Na_2WO_4) eutectic - $CuSO_4$ system**

Реакции	Уравнения зависимости $\Delta G=\varphi(T)$	T, K	ΔG^0_T, кДж/моль	$K\cdot10^{-m}$
$Li_2WO_4+CuSO_4=CuWO_4+Li_2SO_4$	ΔG^0_T=-92,2-0,0243T	298	-99,44	$2{,}67\cdot10^{17}$
		753	-110,50	$4{,}61\cdot10^{7}$
		773	-110,98	$3{,}15\cdot10^{7}$
		1023	-117,06	$9{,}46\cdot10^{5}$
$Na_2WO_4+CuSO_4=CuWO_4+Na_2SO_4$	ΔG^0_T=-99,8-0,010T	298	-102,78	$1{,}03\cdot10^{18}$
		753	-107,33	$2{,}78\cdot10^{7}$
		773	-107,53	$1{,}84\cdot10^{7}$
		1023	-110,03	$4{,}14\cdot10^{5}$

Как следует из этих данных, вероятность реакций (6, 7) велика, и они могут быть положены в основу синтеза вольфрамата меди в ионных расплавах. Примечательно при этом, что данный вывод согласуется также с возможным направлением обменных процессов в тройных взаимных систе-

мах Li,Cu||SO_4, WO_4, Na, Cu||SO_4, WO_4, вытекающим из известных правил направленности реакций в расплавах [13]. В то же время имеет смысл рассмотреть возможность влияния других процессов в системах Li,Cu||SO_4,WO_4, Na,Cu||SO_4,WO_4 на глубину протекания в них указанных обменных реакций. При этом, к сожалению, поверхности кристаллизации этих систем мало изучены. Однако, исходя из характера взаимодействия компонентов в бинарных сочетаниях можно дать приблизительное описание их структуры. Действительно, компоненты систем Li_2WO_4 –Li_2SO_4 и Na_2WO_4–Na_2SO_4 по данным [14,15] образуют эвтектику (600°C, 42 мол.% Li_2SO_4) и непрерывные твердые растворы. $CuSO_4$ и Na_2SO_4 дают эвтектику (537°C, 46,1мол % $CuSO_4$) [11]. В системах Li_2WO_4 –$CuWO_4$ и Na_2WO_4– $CuWO_4$ образуются инконгруэнтные соединения с температурами перитектического превращения 764 и 650°C соответственно [11]. Хотя система $CuSO_4$ –$CuWO_4$ не изучена по аналогии с системами Ca(Sr,Ba)SO_4–Ca(Sr,Ba)WO_4, можно предположить образование в ней твердых растворов [16]. Как следует из приведенных сведений по бинарным составляющим систем Li(Na),Cu||SO_4,WO_4, их поверхности кристаллизации должны включать поля выделения твердых растворов $CuSO_4$ – $CuWO_4$, инконгруэнтных соединений $Li_2(Na_2)Cu(WO_4)_2$, $Li_2(Na_2)(SO_4)_2$, $Li_2(Na_2)(WO_4)_2$, причем температуры инвариантных точек в обоих случаях находятся в пределах 537–765°C, т.е. они лежат выше температуры процесса синтеза $CuWO_4$ в расплавах эвтектики (Li_2WO_4+Na_2WO_4)эвт. (486-500°C). Отсюда следует, что процесс формирования вольфрамата меди в системе (Li_2WO_4–Na_2WO_4)эвт. – $CuSO_4$ реализуется до достижения температур поверхности кристаллизации систем Li(Na), Cu||SO_4, WO_4, и, таким образом, исключаются возможные влияния характера взаимодействия их компонентов в гетерогенной среде на состав искомого вещества. Наряду с этим, здесь имеет значение установленный в [16] факт о том, что системы $Li_2(Na_2)(WO_4)_2$ – $Li_2(Na_2)(SO_4)_2$ – эвтектоидного типа (линии солидусов при 580–570°C и 538°C соответственно) с практически полным распадом твердых растворов при 400 и 300°C. Другая особенность расплава эвтектики (Li_2WO_4+Na_2WO_4)эвт – она по составу (в среднем 50–50,5 % Na_2WO_4) выходит на перитектическую точку соединения $Li_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ с температурой инконгруэнтного превращения 620°C, образующего твердые растворы с Li_2SO_4 с минимумом 596°C. Как видно, температурная «обстановка» для $CuWO_4$ вполне нормальная: температура плавления вольфрамата меди (930°C) в 1,5 раза больше температуры перитектического процесса (620°C). Нормальна также и химическая «обстановка», а именно: как следует из наших данных по термическому анализу системы $Li_2(Na_2)(SO_4)_2$ ($Li_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) - $CuWO_4$, ее компоненты образуют эвтектику (рис. 1).

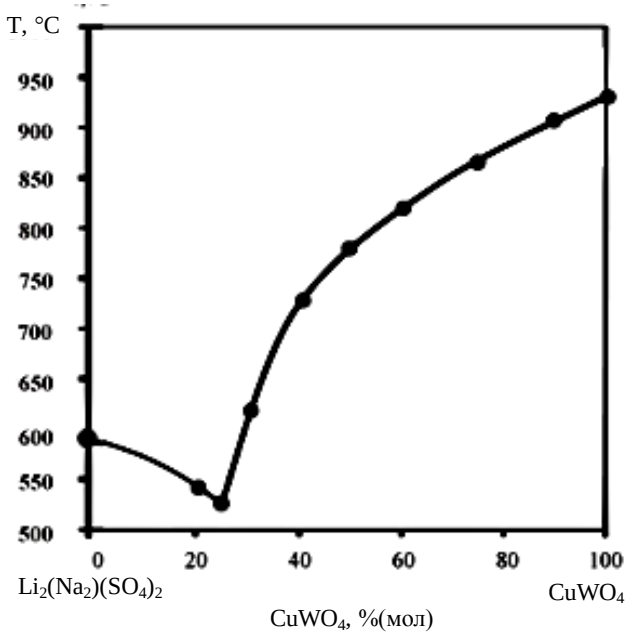


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $Li_2(Na_2)(SO_4)_2$ - $CuWO_4$
Fig. 1. Melting diagram of system $Li_2(Na_2)(SO_4)_2$ - $CuWO_4$

Таким образом, совокупность термодинамических данных по процессам в системах Li(Na),Cu||SO_4,WO_4, и термическим и фазовым характеристикам последних приводят к заключению о пригодности расплава системы (Li_2WO_4-Na_2WO_4)эвт – $CuSO_4$ для синтеза на ее основе вольфрамата меди.

СИНТЕЗ ВОЛЬФРАМАТА МЕДИ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ (Li_2WO_4–Na_2WO_4) эвт.–$CuSO_4$ И ЕГО ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Практически методика синтеза вольфрамата меди включает два этапа, на первом из которых в фарфоровую чашку вносят предварительно высушенные и обезвоженные вольфраматы лития и натрия в отношении 48 и 52 мол% и сплавляют в муфельной печи при температуре 490-500°C до перехода смеси в гомогенное жидкое состояние. Расплав охлаждают до комнатной температуры, растирают в поликристаллический порошок и смешивают с обезвоженным эквимольным количеством сульфата меди, медленно нагревают до 490-500°C и выдерживают при этой температуре 1-1,5 часа. Полученный таким образом спек охлаждают до комнатной температуры, выщелачивают горячей (70-80°C) дистиллированной водой, осадок $CuWO_4$, произведение растворимости которо-

го по [17] составляет ($1\cdot10^{-5}$), отфильтровывают, промывают на фильтре дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ион. Полученный продукт сушат при 200-250°С в течение часа, а затем прокаливают до постоянной массы в муфельной печи при температуре 500°С в течение 2-2,5 часов. Выход меди(II) вольфрамовокислой составляет 99,57% от теоретического.

Идентификация синтезированного $CuWO_4$ проводилась методами химического, количественного рентгенофлуоресцентного элементого анализов, РФА, дифференциального термического анализа.

При этом в основу методики химического анализа $CuWO_4$ авторами положена реакция его разложения в расплавах нитрата натрия, протекающая по уравнению:

$$CuWO_4 + 2NaNO_3 = CuO + Na_2WO_4 + 2NO_2 + 1/2O_2, \quad (8)$$

аналитическая применимость которой находит подтверждение в приводимых в табл. 2 данных по ее кинетике, а также графике функции $\Delta m_{ср.}=\varphi(\tau)$ (рис. 2) и в совпадении результатов химического и рентгенофлуоресцентного анализов по содержанию W в синтезированном препарате (табл. 3).

Таблица 2

Экспериментальные данные по кинетике реакций взаимодействия $CuWO_4$ с $NaNO_3$

***Table 2.* Experimental data on kinetics of interaction reactions of $CuWO_4$ and $NaNO_3$**

450 °С						500 °С					
τ, мин	$\Delta m_{ср}$, г	$\alpha_{ср}$, доли	τ, мин	Δm, г	$\alpha_{ср}$, доли	τ, мин	$\Delta m_{ср}$, г	$\alpha_{ср}$, доли	τ, мин	$\Delta m_{ср}$, г	$\alpha_{ср}$, доли
5	0,09692	0,07553	80	0,62435	0,48656	5	0,17273	0,13461	80	0,87792	0,68417
15	0,13897	0,10829	120	1,00740	0,78508	15	0,28073	0.21877	120	1,25348	0,97687
30	0,26813	0,20896	180	1,23867	0,96531	30	0,39703	0,30942	170	1,28065	0.99803
50	0,38142	0,29725	260	1,28060	0,99798	50	0,59607	0,46452	-----	---------	

Таблица 3

Состав исходных смесей реагентов, выход и результаты химического (ХА) и количественного элементного рентгенофлуоресцентого (РФА) анализа вольфрамата меди, синтезированного в расплавах системы (Li_2WO_4-Na_2WO_4)эвт-$CuSO_4$

***Table 3.* Composition of initial mixtures of reagents, yield and result of chemical and quantitative elemental X-ray fluorescence analysis of copper tungstate synthesized in melt of system ((Li_2WO_4-Na_2WO_4) eutectic -$CuSO_4$**

Состав исходной смеси реагентов, г	Выход $CuWO_4$, %	Потери при прокаливании, г	Содержание, %				Содержание основного вещества в синтезированном препарате (ср), %		Мольное отношение n(CuO): n(WO_3)		Макс. содерж. основных примесей,%
			Cu, теор/эксп		WO_3, теор/эксп		ХА	РФлА	ХА	РФлА	
			ХА	РФлА	ХА	РФлА					РФлА
53,24гNa_2WO_4+ 43,79гLi_2WO_4+ 55,75г $CuSO_4$	99,57	0,028	22,52/ 22,42	----	58,95/ 58,76	58,95/ 58,76	99,57	99,58	1,002::1	1,002:1	K-0,011458 Cl-0,01294 S-0,00020

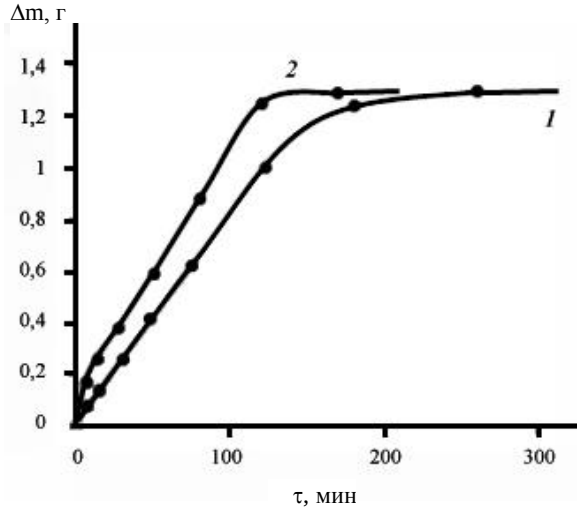


Рис. 2. График функции $\Delta m_{ср.}=\varphi(\tau)$:1-температура 450°С, 2-температура 500°С

Fig. 2. Plot of function $\Delta m_{ср.}=\varphi(\tau)$:1-temperature is 450°С, 2-temperature is 500°С

Практически задача решается таким образом, что по достижении постоянства массы емкостью со смесью $CuWO_4$ и $NaNO_3$ систему охлаждают и выщелачивают в горячей (70-80°С) дистиллированной воде, выпавший при этом в осадок CuO отфильтровывают, промывают на фильтре до отрицательной реакции на WO_4^{2-}-ион, фильтр с осадком CuO сушат, сжигают. Далее в фильтрат добавляют $BaCl_2$ и вольфрам определяют в виде $BaWO_4$. В табл. 3 приведены данные по составу исходных смесей и выходу $CuWO_4$, а также результаты его анализа химическим (ХА) и количественным элементным рентгенофлуоресцентным (РФлА) методами.

Как видно, в расплавах системы (Li_2WO_4-Na_2WO_4)эвт. – $CuSO_4$ можно синтезировать вольфрамат меди марки «х.ч.» с высоким выходом основного вещества за относительно короткое время. Это находит подтверждение также в рент-

генограммах $CuWO_4$ (рис. 3) которые указывают на отсутствие в ней примесей исходных веществ.

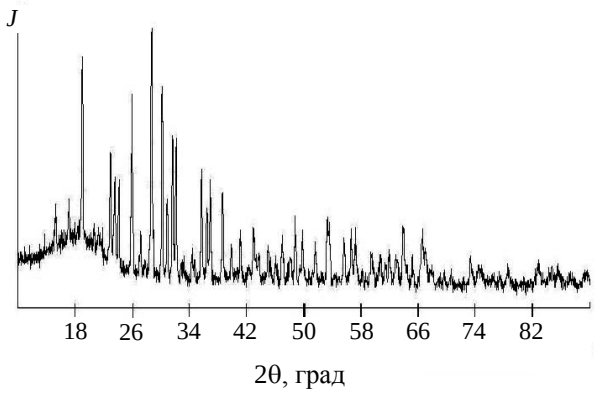


Рис. 3. Рентгенограмма $CuWO_4$, полученного в системе(Li_2WO_4-Na_2WO_4)эвт.-$CuSO_4$

Fig. 3. X-ray pattern of CuWO4 obtained in system (Li_2WO_4-Na_2WO_4) eutectic -$CuSO_4$

Идентификация синтезированного вольфрамата меди проводилась и по его температуре плавления, которая определялась методом ДТА (рис. 4). Как видно, она согласуется с литературными данными [18].

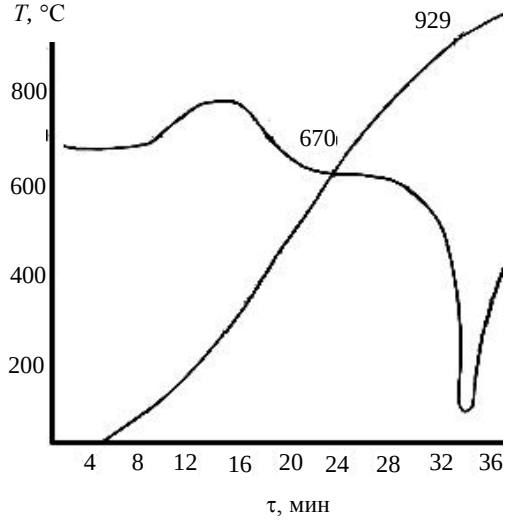


Рис. 4. Кривые нагревания $CuWO_4$, полученного в системе (Li_2WO_4-Na_2WO_4)эвт.-$CuSO_4$

Fig. 4. Curve of heating of $CuWO_4$ obtained in system (Li_2WO_4-Na_2WO_4) eutectic -$CuSO_4$

В связи с известными и возможными областями применения $CuWO_4$, представляет интерес значение размеров его частиц. В табл. 4 представлены результаты седиментационного анализа порошка синтезированного вольфрамата меди [19].

Из полученных результатов следует, что наивероятнейший размер частиц $CuWO_4$ лежит в интервале $(1{,}07\text{-}2{,}57)\cdot10^{-6}$ м, средний размер составляет $1{,}82\cdot10^{-6}$ м. С этим кореллируют и данные просвечивающей электронной микроскопии (измерения проводились на приборе TESLA·BS-250), по которым размеры частиц вольфрамата меди лежат в пределах $0{,}23\text{-}0{,}65\cdot10^{-6}$ м. Таким образом, порошок синтезированного $CuWO_4$ по [20, 21] относится к крупнозернистым.

Таблица 4

Фракционный состав порошка $CuWO_4$, синтезированного в расплаве системы (Li_2WO_4-Na_2WO_4)эвт. - $CuSO_4$

***Table 4.* $CuWO_4$ powder fractional composition synthesized in melt of system (Li_2WO_4-Na_2WO_4) eutectic- $CuSO_4$**

$r,\cdot10^{-6}$ м	α_1^2	α_2^2	$\Delta\alpha^2$	ΔQ_0, %
1,07÷1,15	0,726	0,689	0,037	5,120
1,15÷2,57	0,689	0,250	0,438	60,440
2,57÷4,00	0,250	0,090	0,160	22,080
4,00÷7,71	0,090	0,010	0,080	11,04

$r,\cdot10^{-6}$ м	ΔQ_0, %
1,07÷2,57	65,560
2,57÷7,71	33,110

ЛИТЕРАТУРА

1. **Андерс А.Г., Звянена А.И.** // Тр. Физико-химического института низких температур АН УССР. 1973. Вып. 73. С. 79;
   Anders A.G., Zvyanena A.I. // Proceedings of Physical and Chemical Institute of Low Temperatures Akad. Nauk Ukr.SSR. 1973. V. 73. P. 79 (in Rusasian).
2. **Близнаков Г., Попов Т., Клисурски Д**. // Изв. ИОНХ БАН. 1966. Т. 4. С. 83;
   Bliznakov G., Popov T., Klisurski D. // Izv.Ins. Obsheiy. Neorgan. Khim. Bolgarsk. Akad. Nauk. 1966 V.4. P.83
3. **Prashant K., Bhave N.S., Kharat R.B**. // Mater. Lett. 2005.V. 59. N 24-25. C. 314.
4. **Li Zu-bi, Wang Jia-Lin, Xu Qi-heng, Jin Li-feng**. // J. Junnam Univ. Natur. Sci. 2000. V. 22. N 1. P. 44.
5. **Basu A.H., Sale F. R**. // J. Mater.Sci. 1978. V. 13. N 12. P. 2703.
6. **Ткаченко Е.В., Жуковский В. М., Тельных Т.С.** // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 3. С. 809;
   Tkachenko E.V., Zhukovskiy V.M., Telnykh T.S. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1975. V. 49. N 3. P. 809 (in Rusian).
7. **Ткаченко Е.В., Жуковский В.М., Тельных А.С.** // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 6. С.1433;
   Tkachenko E.V., Zhukovskiy V.M., Telnykh T.S. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1976. V. 50. N 6. P. 1433 (in Russian).
8. **Vondra J. K.** // Chem. Listy. 1976. V. 70. N 8. P. 226.
9. **Скороход В.В., Солонин Ю.М., Филиппов Н.И.** Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. № 3. С. 458;
   Skorokhod V.V. Solonin Yu.M., Philippov N.I. // Izv. Akad. Nauk. USSR. Inorganic Materials. 1984. V. 20. N 3. P. 458 (in Russian).
10. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник: ч. 4. Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. Л.: Наука. 1988. 348 с.;
    Phase diagrams of refractory oxides systems. Reference book. Part. 4. Inst. Khimii silikatov im. I.V. Grebenchshikova. L.: Nauka. 1988. 348 p.
11. **Посыпайко В.И.** и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник: ч. 2. М.: Металлургия. 1977. 719 с.;
    Posipaiko V.I. Fusibility diagrams of salt systems. Reference book: p.2 M.: Metallyrgia. 1977. 719 p.

12. **Герасимов Я.И. и др.** Курс физической химии. М.: Химия. 1970. Т. 1. 592 с.;
Gerasimov Y.I. Course of physical chemistry. M.: Chemistry. 1970. V. 1. 592 p. (in Russian).
13. **Палкин А.П**. Взаимосвязь и развитие тройных и четверных взаимных систем в расплавленном состоянии. Харьков: Харьковский гос.ун-т. 1960. 338 с.;
Palkin A.P. Interrelation and development of ternary and fourfold mutual systems in melted condition. Kharkov: The Kharkov State University. 1960. 338 p. (in Russian).
14. **Беляев И.Н**. Диаграммы состояния некоторых систем с участием хроматов, молибдатов и вольфраматов щелочных металлов. В кн: Физико-химический анализ солевых систем. Ростов Н/Д: Изд-во Ростовского гос. ун-та. 1962. С. 37;
Belyaev I.N. Phase Diagrams of some systems with chromate, molybdate and tungstate of alkaline metals. In book The physical and chemical analysis of salt systems. Rostov N/D. RGU. 1962. P. 37 (in Russian).
15. **Матейко З.А., Бухалова Г.А.** // Журн. неорган .химии. 1959. Т. 4. № 10. С. 2329;
Mateiyko Z.A., Bukhalov G.A. // Zhurn. Neorg. Khimii.1959. V. 4. N 10. P. 2329 (in Russian).
16. **Гетьман Е.И.** Изоморфное замещение в вольфраматных и молибдатных системах. Новосибирск: Наука. 1985. 314 с.;
Getman E.I. Isomorphic replacement in molybdenum and tungsten systems. Novosibirsk: Nauka. 1985. P. 314 (in Russian).
17. **Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г.** Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп. М.: Наука. 1990. 256 с.;
Mokhosoev M.V., Bazarova Zh.G. Complex oxides of molybdenum and tungsten with I-IV groups elements. M.: Nauka. 1990. 256 p. (in Russian).
18. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.;
Lure Yu.Yu. Reference book on analytical chemistry. M.:Khimiya. 1989. 448 p. (in Russian).
19. **Цюрупа П.П**. Практикум по коллоидной химии. М.: Высш. школа. 1963. 184 с.;
Tsyurupa P.P. Practicum on Colloidal Chemistry. M: Vysshaya Shkola. 1963. 184 p. (in Russian).
20. **Гусев А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М: Физматлит. 2007. 416 с.;
Gusev A.I. Nanomaterials, Nanostructures, Nanotechnologies. M: Fizmatlit. 2007. 416 p. (in Russian).
21. **Пул-мл Ч., Оуэнс Ф**. Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2006. 336 с.;
Pul-jun. Ch., Oyens F. Nanotechnologies. M.: Tekhnosphere. 2006. 336 p. (in Russian).

Кафедра неорганической и физической химии

УДК 541.123.2: 543.572.3

А.В. Колядо, Е.В. Дорохина, И.К. Гаркушин

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД – *н*-ОКТАДЕКАН

(Самарский государственный технический университет)
e-mail: kolyado@rambler.ru, dorohinae@yandex.ru, baschem@samgtu.ru

Приведены результаты исследований фазовых равновесий в двухкомпонентной системе четыреххлористый углерод – н-октадекан, для которой определены характеристики точки нонвариантного равновесия. Сравнение рассчитанных по методу Шредера – Ле-Шателье и экспериментально найденного состава эвтектики показало, что относительное отклонение по содержанию четыреххлористого углерода не превышает 1,22 %. Это свидетельствует о том, что система четыреххлористый углерод – н-октадекан близка к идеальной.

Ключевые слова: *н*-октадекан, четыреххлористый углерод, эвтектика, фазовые равновесия, показатель преломления

Развитие техники требует постоянного поиска и внедрения новых более совершенных теплоносителей систем терморегулирования, обеспечивающих тепловые режимы теплонагруженных источников энергии. Класс предельных углеводородов является наиболее изученным и по теплофизическим характеристикам, предельные углеводороды могут быть использованы в качестве рабочих тел систем терморегулирования. Парафиновые углеводороды нормального строения устойчивы к большому числу рабочих циклов, являются химически стойкими и коррозионно-неактивными соединениями. С целью расширения температурного диапазона работы теплоносителя была исследована система четыреххлористый углерод – *н*-октадекан.

Предварительно был произведен прогноз и построена кривая ликвидуса изучаемой системы с

помощью уравнения Шредера – Ле-Шателье [1-3]:

$$\ln X = \frac{\Delta_m H_i \cdot (T_e - T_i)}{R \cdot T_e \cdot T_i},$$

где Xi – мольная доля вещества; $\Delta_m H_i$ – молярная энтальпия плавления вещества, Дж/моль; T_e – температура плавления эвтектического состава, К; T_i – температура плавления чистого вещества, К.

Теплофизические свойства индивидуальных веществ приведены в табл. 1 [4 - 6].

Таблица 1

Теплофизические характеристики индивидуальных веществ

***Table 1.* Thermal-physical parameters of individual substances**

Наименование показателя	Вещество	
	CCl_4	*н*-$C_{18}H_{38}$
Температура кристаллизации, К	250,01	301,18
Энтальпия плавления, Дж/моль	2521,6	61408,6
Температура полиморфного превращения, К	225,30	–
Энтальпия полиморфного превращения, Дж/моль	4566,1	–

В работе [7] предложена для расчета эвтектик и ликвидусов в рядах предельных углеводородов при одном неизменном компоненте следующая система уравнений:

$$\begin{cases} \ln X = \dfrac{\Delta_m H_i \cdot (T_e - T_i)}{R \cdot T_e \cdot T_i} \\ \ln X = \dfrac{\Delta_m H_i \cdot (T_e - T_i)}{R \cdot T_e \cdot T_i} \\ X_1 + X_2 = 1 \end{cases}$$

Путем решения системы уравнений были получены значения температуры и состава эвтектики исследуемой системы CCl_4 – *н*-$C_{18}H_{38}$. Состав эвтектики – 99.43 мол. % четыреххлористого углерода и 0.57 мол. % *н*-октадекана (99.06 мас. % четыреххлористого углерода и 0.94 мас. % *н*-октадекана). С использованием уравнения Шредера – Ле-Шателье [8] был построен ликвидус системы CCl_4 – *н*-$C_{18}H_{38}$ (рис. 1).

Экспериментальные исследования проводили с использованием установки на базе среднетемпературного дифференциального сканирующего калориметра теплового потока (микрокалориметр ДСК) [9, 10]. Для регистрации выходных данных использовалась IBM совместимая ПЭВМ с программным обеспечением DSK Tool 2.0 [11]. Точность измерения температуры составляет ±0.25°С. Исследования проводили в диапазоне температур от минус 60 до плюс 30°С. Для охлаждения теплового блока микрокалориметра ДСК использовали погружной теплообменник, заполненный сухим льдом. Скорость нагрева составов составляла 4 К/мин. Высокое качество разделения пиков достигалось за счет использования малых количеств навесок в исследуемых образцах двухкомпонентных систем, равных от 0.015 до 0.020 г.

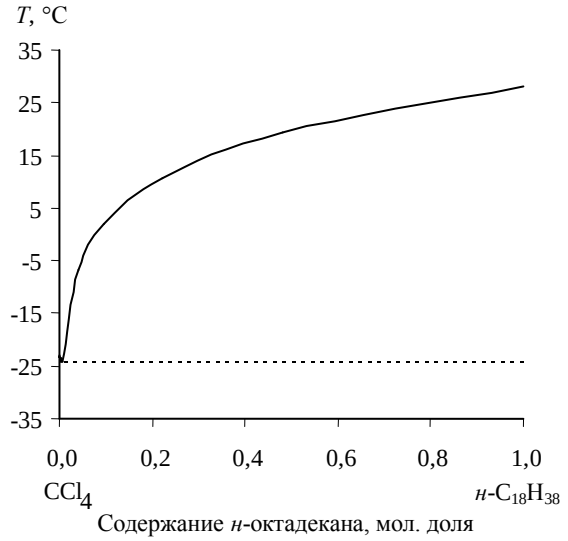


Рис. 1. Кривая ликвидуса двойной системы CCl_4 – *н*-$C_{18}H_{38}$, построенная с помощью уравнения Шредера – Ле-Шателье

Fig. 1. The liquidus curve of double system CCl_4 - n-$C_{18}H_{38}$ plotted by means of Schroder - Le-Shatele's equation

Для исследования использовали четыреххлористый углерод ГОСТ 20288-74 квалификации «х.ч.» с содержанием основного вещества 99.88 мас. % и *н*-октадекан ТУ 6-09-3005-78 квалификации «ч.» с содержанием основного вещества не менее 99.0 мас. %.

Определение показателя преломления составов в интервале температур от 10 до 40°С проводили с помощью рефрактометра типа Аббе. Термостатирование призменного блока рефрактометра осуществляли с помощью жидкостного ультратермостата. Точность поддержания температуры составляла ±0.05°С.

В результате проведения экспериментальных исследований 12 составов построена *t–x*-диаграмма системы CCl_4 – *н*-$C_{18}H_{38}$, представленная на рис. 2. Температура плавления эвтектического состава T_e данной системы составляет 248.4 К (минус 24.6°С). Содержание компонентов в эвтектическом составе: 98.23 мол. % четыреххлористого углерода и 1.77 мол. % *н*-октадекана (97.12 мас. % четыреххлористого углерода и 2.88 мас. % *н*-октадекана). Фазовые реакции, отвечающие различным элементам t–x-диаграммы, приведены в табл. 2.

В настоящее время уделяется внимание аналитическому описанию полученных графических зависимостей. Была сделана попытка математического описания кривых ликвидуса полу-

ченной t – x – диаграммы с помощью пакетов программного обеспечения Table Curve и Microsoft Excel. Одной из целей нахождения таких функциональных зависимостей является возможность прогнозирования на основе полученных данных вида диаграмм для всех последующих систем из *н*-алканов и четыреххлористого углерода.

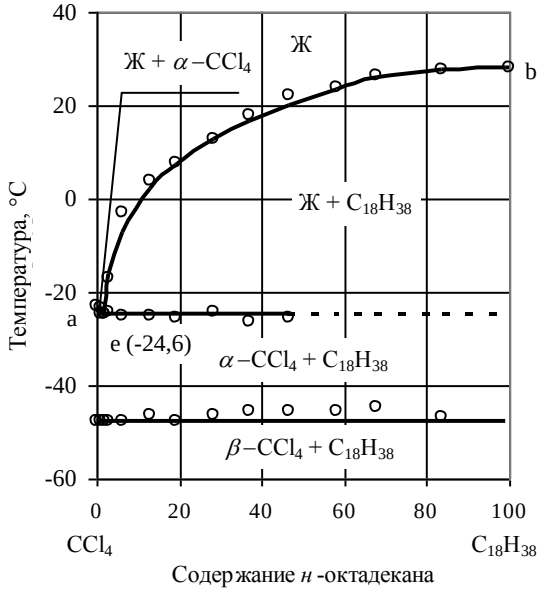


Рис. 2. T – x – диаграмма системы CCl_4 – н-$C_{18}H_{38}$
Fig. 2. T - x - diagram of system CCl_4 - n-$C_{18}H_{38}$

Таблица 2

Равновесия в системе четырёххлористый углерод – *н*-октадекан

***Table 2.* Equilibria in system perchloromethane - n-octadecane**

Элемент диаграммы	Фазовая реакция
линия a – e	Ж ⇄ α-CCl_4
точка e (эвтектика)	Ж ⇄ α-CCl_4 + *н*-$C_{18}H_{38}$
линия e - b	Ж ⇄ *н*-$C_{18}H_{38}$

В результате обработки кривых ликвидуса двухкомпонентной системы на основе четыреххлористого углерода – *н*-октадекана методом наименьших квадратов [12] каждая из ветвей ликвидуса была описана уравнениями:

$$\text{ae: } \frac{1}{t+273} = \frac{1}{T_1} - \frac{0.407R}{\Delta_m H_1} \times \ln\frac{100-X}{100}$$

$$\text{be: } \frac{1}{t+273} = -\frac{0.987}{T_1} - \frac{1{,}293R}{\Delta_m H_1} \times \ln\frac{100-X}{100},$$

где X – содержание *н*-октадекана, мол. %; T_1 и T_2 – температуры плавления четыреххлористого углерода и *н*-октадекана соответственно, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); $\Lambda_m H_1$ и $\Lambda_m H_2$ - молярная энтальпия плавления четыреххлористого углерода и *н*-октадекана соответственно, Дж/моль.

В данной работе для исследуемой системы дополнительно определялось изменение показателя преломления в зависимости от состава двойной смеси и температуры. Изотермы изменения показателя преломления в двойной системе (рис. 3) обращены выпуклостью к оси состава, что, по-видимому, вызвано незначительной ассоциацией в расплавах [13].

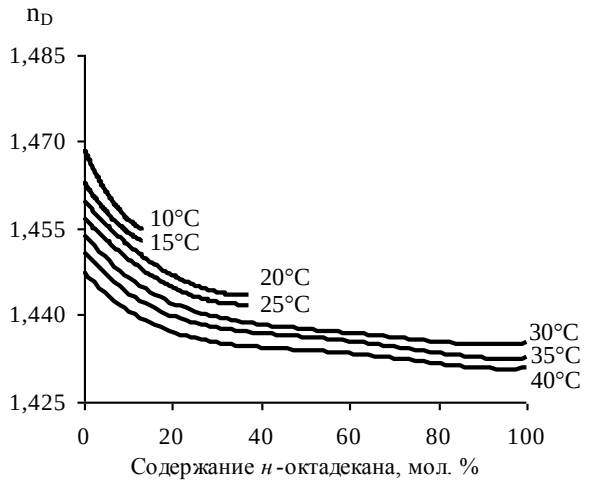


Рис. 3. Показатель преломления системы CCl_4 – *н*-$C_{18}H_{38}$
Fig. 3. The refraction index of system CCl_4 - *n*-$C_{18}H_{38}$

Сравнение теоретических расчетов, выполненных с использованием уравнения Шредера – Ле-Шателье, с экспериментальными данными и характер зависимостей изотерм показателя преломления показывают, что изучаемая система близка по свойствам к идеальной.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия. М.: Высш. шк. 2003. 527 с.;
   Stromberg A.G., Semchenko D.P. Physical chemistry: M: Vyssh. Shk. 2003. 527 p. (in Russian).
2. **Копнина А.Ю., Агафонов И.А., Гаркушин И.К., Назмутдинов А.Г.** // Журнал общей химии. 2001. Т. 71. Вып. 11. С. 1921-1922;
   Kopnina A.Yu., Agafonov I.A., Garkushin I.K., Nazmutdinov A.G. // Zhurn.Obshcheiy. 2001. V. 71. N 11. P. 1921-1922 (in Russian).
3. **Калинина И.П., Копнина А.Ю., Гаркушин И.К.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 3. С. 60-62;
   Kalinina I.P., Kopnina A. Yu., Garkushin I.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 3. P. 60-62 (in Russian).
4. **Вайсбергер А. и др.** Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Ин. лит. 1958. 520 с.;
   Weissberger A. et al. Organic solvents. Physical properties and clearing methods. M.: Inostr. Lit. 1958. 520 p. (in Russian).

5. **Варгафтик Н.Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз. 1963. 708 с.;
Vargaftik N.B. Reference book on heat-physical properties of gases and liquids. M.: Fizmatgiz. 1963. 708 p. (in Rusian)
6. Термические константы веществ: Справочник в 10 томах // Под ред. В.П. Глушко. Ч. II. М. 1971. Вып. IV. 432 с.;
Thermal constants of substances: reference book // Ed.V.P. Glushko. Part II. M. 1971. V. IV. 432 p. (in Russian).
7. **Гаркушин И.К., Люстрицкая Д.В., Агафонов И.А.** Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов двухкомпонентных систем с участием *н*-декана и *н*-ундекана. Екатеринбург: УрО РАН. 2008. 118 с.;
Garkushin I.K., Lyustritskaya D.V., Agafonov I.A. Analys, forecasting and an experimental research of rows of two-component systems with participation of the n-decane and n-undecane: Yekaterinburg: The Ural branch of the Russian Academy of Sciences. 2008. 118 p. (in Russian).
8. **Гаркушин И.К., Дорохина Е.В., Колядо А.В.** // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 16. № 3. С. 41 – 46;
Garkushin I.K., Dorokhina E.V., Kolyado A.V. // Butlerov Communication. 2009. V. 16. N 3. P. 41 – 46 (in Russian).
9. **Мощенский Ю.В.** // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143;
Moshchenskiy Yu.V. // Pribory I tekhnika experimenta. 2003. N 6. P. 143 (in Russian).
10. **Мощенский Ю.В.** Микрокалориметр ДСК: Метод. указ. к лаб. работе. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2004. 19 с.;
Moshchenskiy Yu.V. Microcalorimeter DSK: Methodical instructions for laboratory work. Samara: SamGTU. 2004. 19 p. (in Russian).
11. **Федотов С.В., Мощенский Ю.В.** Интерфейсное программное обеспечение DSC Tool: Руководство пользователя. Самара: СамГТУ. 2004. 23 с.;
Fedotov S.V., Moshchenskiy Yu.V. Interface software DSC Tool: User's guide. Samara: SamGTU. 2004. 23 p. (in Russian).
12. **Чарыков А.К.** Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия. 1984. 168 с.;
Charykov A.K. Mathematical processing results of the chemical analysis. L.: Khimiya. 1984. 168 p. (in Russian).
13. **Аносов В.Я., Погодин С.А.** Основные начала физико-химического анализа. М.- Л.: АН СССР. 1947. 876 с.;
Anosov V.Ya., Pogodin S.A. The basic principles of the physical and chemical analysis. M.- L: AN USSR. 1947. 876 p. (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 621.891: 621.026

Л.В. Королев, Д.О. Бытев

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СЛУЧАЙНОГО ПЕРЕНОСА В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОЙ НЕРАВНОВЕСНОСТИ

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

Для описания процессов случайного переноса с учетом эффектов локальной неравновесности предлагается модель непрерывных случайных скачков. Исследовано влияние формы распределений, задающих временные и пространственные характеристики единичного скачка, на макроскопическое поведение процесса переноса.

Ключевые слова: случайный перенос, неравновесность, диффузия

В настоящее время возрос интерес к изучению процессов переноса массы, энергии, импульса или их аналогов в локально-неравновесных средах. Он связан, в частности, с решением задач интенсификации технологических процессов, в которых применяются материалы со сложной структурой – полимеры, жидкие кристаллы, капиллярно-пористые, сыпучие и другие дисперсные системы. В таких системах время релаксации к локальному равновесию τ может быть сравнимо с характерным временем самого процесса t_0, а потенциалы переноса (концентрация, температура и т. д.) могут существенно меняться как в масштабе всей системы L, так и в характерном масштабе ее микроструктуры l [1 – 2]. В этих условиях локальной неравновесности становится неприменима классическая теория процессов переноса, основанная на дифференциальных уравнениях параболического типа с бесконечно большой скоростью распространения возмущений от мгновенного точечного источника, полученных в предположениях локального термодинамического равновесия и сплошной среды.

Для описания локально-неравновесных систем могут быть использованы различные термодинамические, кинетические, феноменологиче-

ские методы [1 – 4]. В рамках рациональной термодинамики рассмотрены среды с внутренними степенями свободы, среды скоростного типа и среды с памятью. Расширенная необратимая термодинамика и некоторые другие варианты локально-неравновесных теорий основаны на предположении, что удельная энтропия является одновременно функцией равновесных экстенсивных параметров и их потоков – «скоростных переменных», описывающих инерционные свойства системы при установлении локального равновесия. Уравнения переноса в локально-неравновесных средах могут быть выведены также из уравнения Больцмана, молекулярно-кинетическими методами, при помощи теории дискретных случайных блужданий. Полученные с помощью перечисленных подходов линейные уравнения переноса позволяют описывать разнообразные явления, характерные для локально-неравновесных сред, важнейшими из которых представляются эффекты волнового транспорта, связанные с конечной скоростью распространения возмущений, и эффекты памяти [2 – 3]. Учет конечной скорости распространения возмущений приводит к появлению в уравнениях переноса второй и более высоких производных по времени, а эффекты памяти описываются с помощью интегральных операторов с медленно убывающими степенными ядрами (дробных производных) [4].

В настоящей работе предлагается математическая модель непрерывных случайных блужданий, позволяющая в рамках общего подхода описать указанные эффекты в их взаимодействии и установить связь между параметрами, характеризующими локально-неравновесную систему на микроскопическом уровне, и коэффициентами уравнений, определяющих ее макроскопическое поведение.

Рассмотрим совокупность невзаимодействующих частиц в одномерном пространстве, совершающих независимые случайные перемещения в некоторой среде под влиянием внешних воздействий. Распределение частиц по оси x в момент времени t определяется плотностью вероятности $f(x, t)$. Считая отдельные случайные скачки независимыми, легко получить уравнение, определяющее «макроскопическую» плотность $f(x, t)$, формирующуюся в результате многих случайных скачков, через «микроскопические» плотности, характеризующие отдельные скачки. Пусть $G(x, t, x', t')$ – плотность вероятности того, что частица, начав скачок в точке x' в момент t', завершит его в точке x в момент t. Считая среду однородной, полагаем $G(x, t, x', t') = G(x–x', t–t')$ и, в соответствии с обычными определениями теории вероятностей, записываем ее в виде:

$$G(x-x', t-t') = g(x-x' \mid t-t')T(t-t'), \quad (1)$$

где $T(\tau)$ – плотность вероятности длительности скачка τ, $g(x|\tau)$ – плотность вероятности перемещения на расстояние x от исходной точки при условии, что длительность перемещения равна τ. При этом положение частицы в течение незавершенного скачка определяется плотностью:

$$K(x-x', t-t') = g(x-x' \mid t-t')\left(1-\int_0^{t-t'} T(\tau)d\tau\right). \quad (2)$$

Для сокращения записи формул введем интегральные операторы $\hat{G}$ и $\hat{K}$, действующие на произвольную функцию $\varphi(x, t)$:

$$\hat{G}\varphi = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{t'}^{t} dt' G(x-x', t-t')\varphi(x', t'),$$
$$\hat{K}\varphi = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{t'}^{t} dt' K(x-x', t-t')\varphi(x', t'). \quad (3)$$

Тогда «макроскопическую» плотность $f(x, t)$ можно представить в виде бесконечного разложения по числу скачков:

$$f = \hat{K}\tilde{f}_0 + \hat{K}\hat{G}\tilde{f}_0 + \hat{K}\hat{G}\hat{G}\tilde{f}_0 + \hat{K}\hat{G}\hat{G}\hat{G}\tilde{f}_0 + \ldots, \quad (4)$$

где $\tilde{f}_0 = f_0(x)\delta(t)$, $f_0(x)$ – начальное распределение частиц. Суммирование ряда (4) приводит к интегральному уравнению случайного переноса:

$$f = \hat{K}\tilde{f}_0 + \hat{K}\hat{G}\hat{K}^{-1} f, \quad (5)$$

Где $\hat{K}^{-1}$- оператор, обратный оператору K. В этом легко убедиться, решая уравнение (5) с помощью итерационной процедуры, в которой в качестве нулевого приближения берется первое слагаемое из правой части (5), а первое и последующие приближения получаются подстановкой предыдущего приближения в правую часть (5) на место f. Описанная процедура дает формальное решение уравнения (5) в виде бесконечного ряда (4). Применяя к уравнению (5) преобразование Лапласа по времени и преобразование Фурье по координате, получаем его решение в виде:

$$f(k, p) = \frac{K(k, p) f_0(k)}{1-G(k, p)}, \quad (6)$$

где образы всех функций определяются по формуле:

$$\varphi(k, p) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_0^{\infty} dt \exp(-ikx - pt)\varphi(x, t). \quad (7)$$

Выражение для функции $f(x, t)$ может быть получено по формуле обращения:

$$f(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk/(2\pi) \int_{-i\infty}^{i\infty} dp/(2\pi i) \exp(ikx + pt) f(k, p). \quad (8)$$

Таким образом, выражения (6), (8) с учетом (1), (2) и (7) определяют в квадратурах эволюцию пространственного распределения частиц $f(x, t)$ в процессе случайного блуждания при любых заданных «микроскопических» распределениях $T(\tau)$ и $g(x|\tau)$. Рассмотрим частные случаи решения (6) для некоторых конкретных видов этих распределений.

Как показывает анализ, важнейшим фактором, определяющим динамику рассматриваемого процесса, является характер поведения распределения длительности скачка $T(\tau)$ на бесконечности. Предположим, что $T(\tau)$ при $\tau\to\infty$ достаточно быстро стремится к нулю, так что существуют все его моменты и, следовательно, можно утверждать, что скачки обладают характерной конечной длительностью τ_0. Простейшим распределением такого вида, часто используемым для анализа случайных процессов, является распределение Пуассона:

$$T(\tau) = \tau_0^{-1}\exp(-\tau/\tau_0). \qquad (9)$$

Предположим, далее, что после начала скачка частица с вероятностью q двигается вправо с постоянной скоростью $c_+\geq 0$ и с вероятностью $1-q$ влево со скоростью $c_-\geq 0$. Тогда распределение $g(x|\tau)$ принимает вид:

$$g(x\,|\,\tau) = q\delta(x-c_+\tau)+(1-q)\delta(x+c_-\tau), \qquad (10)$$

где $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака. Подстановка (9) – (10) в формулу (6) с учетом (1), (2) и (7) дает:

$$f(k,p) = \frac{1+p\tau_0+ik\tau_0(c_+-c_--v)}{p(1+p\tau_0)+ik(p\tau_0(c_+-c_-)+v)+k^2\tau_0c_+c_-}, \qquad (11)$$

где $v = qc_+-(1-q)c_-$ - скорость переноса центра масс распределения. Здесь и далее полагаем $f_0(k)=1$, что соответствует начальному распределению $f_0(x)=\delta(x)$. Непосредственно из (11) можно найти моменты распределения $f(x, t)$ с помощью известного соотношения:

$$\left\langle x^m\right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^m f(x,t)dx = \\ = (2\pi i)^{-1}(-i)^{-m}\int_{-i\infty}^{i\infty} dp\exp(pt)\frac{\partial}{\partial k}f(k,p)_{|k=0}. \qquad (12)$$

Несложные выкладки дают при $t>\tau_0$ следующие выражения для моментов:

$$\begin{aligned} &<x>=vt,\\ &<(x-<x>)^2>=2Dt, \quad D=S_qD_0,\\ &S_q=4q(1-q), \quad D_0=\tau_0((c_++c_-)/2)^2,\\ &As=\frac{<(x-<x>)^3>}{D^{3/2}}=\frac{3\sqrt{2}(1-2q)\sqrt{\tau_0}}{\sqrt{S_qt}}. \end{aligned} \qquad (13)$$

Из (13) видно, что средний квадрат смещения частицы линейно растет со временем, что характерно для классической диффузии и является следствием пренебрежимо малой вероятности скачков с длительностью много большей τ_0. Больший интерес представляет коэффициент диффузии D, в котором появляются два фактора: классический коэффициент диффузии D_0, определяемый кинетической энергией движения частиц, и коэффициент S_q, характеризующий локальную неравновесную энтропию системы, связанную с анизотропией единичного скачка. При q=1/2 локальная неравновесность исчезает, коэффициент S_q=1 и диффузия не отличаются от классической. При $q\to 0$ в условиях сильной локальной неравновесности $S_q\approx 4q\to 0$, $D\to 0$ и процесс переноса уже нельзя считать диффузионным. Вернуться к классическому описанию процесса с коэффициентом диффузии D_0 в этих условиях возможно, если перейти от обычного «галилеева» времени t к «собственному» времени $t_c=S_qt$ [5]. Другими словами, в условиях сильной локальной неравновесности в системе появляется новый внутренний масштаб времени $\tau_0/S_q>>\tau_0$, который определяет время перехода процесса к равновесному диффузионному режиму. На существование такого масштаба указывает и зависимость коэффициента асимметрии распределения As (13) от времени: при $\tau_0 < t << \tau_0/S_q$ имеет место сильная асимметрия распределения, характерная для неравновесного процесса, которая исчезает при $t >> \tau_0/S_q$.

Анализ знаменателя выражения (11) позволяет установить дифференциальное уравнение для функции $f(x, t)$ в условиях (9), (10). В системе отсчета, связанной с центром масс распределения, оно имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t}-D\frac{\partial^2 f}{\partial\xi^2}+\tau_0\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}+\tau_0(c_++c_-)(1-2q)\frac{\partial^2 f}{\partial\xi\partial t}=0, \qquad (14)$$

где $\xi = x-vt$. В уравнении (14) первые два слагаемых соответствуют классической диффузии и доминируют при $t >> \tau_0/S_q$, а два последних отражают эффекты локальной неравновесности, существенные при $t << \tau_0/S_q$. Вторая производная по времени возникает из-за конечной скорости движения частиц, а смешанная производная описывает влияние анизотропии. Уравнение (14) по форме согласуется с известной моделью ионообменной диффузии катионов в стекле с учетом его структурной релаксации [6].

Особый интерес может представлять частный случай (11) при $c_-=0$ и $q<<1$, описывающий явление просачивания. В этих условиях частица через каждый промежуток времени τ_0 делает выбор: либо с подавляющей вероятностью остаться в текущей точке, либо продвинуться вперед на расстояние τ_0c_+. Экспериментально такая ситуация может наблюдаться, например, в процессах сме-

шивания сыпучих материалов, когда частицы мелкой фракции при встряхивании рабочего объема проходят сквозь массив более крупных частиц. Уравнение переноса в этом случае в неподвижной системе координат не содержит второй производной по x и может быть представлено в виде:

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\tau_0\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}+qc_+\frac{\partial f}{\partial x}+\tau_0 c_+\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial t}=0. \qquad (15)$$

Его решение при $f_0(x)=\delta(x)$ в интервале $\tau_0 << t$ с достаточной точностью определяется выражением:

$$f(x,t)\approx\frac{\exp(-x/(c_+\tau_0)-qt/\tau_0)}{c_+\tau_0}I_0\left(2\left(\frac{xq}{c_+\tau_0{}^2}t\right)^{1/2}\right), \qquad (16)$$

где $I_0(x)$ – функция Бесселя. Графики распределения (16) в разные моменты времени представлены на рис. 1.

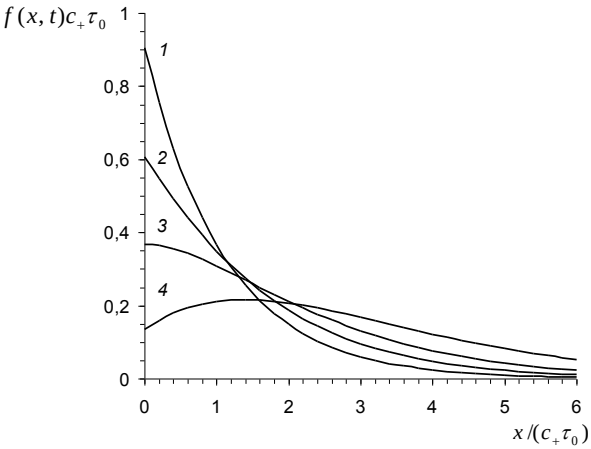


Рис. 1. Графики распределения (16) при q=0.01 в разные моменты времени t/τ_0: 10 (1); 50 (2); 100 (3); 200 (4)
Fig. 1. Distributions (16) at q=0.01 for different times t/τ_0: 10 (1); 50 (2); 100 (3); 200 (4)

Общее решение (6) позволяет проанализировать другой предельный режим переноса, при котором распределение длительностей скачка $T(\tau)$спадает при $\tau\to\infty$ не быстрее τ^{-2}. Такое распределение может быть представлено в виде [4]:

$$T(\tau)=\frac{\gamma/\tau_0}{(1+\tau/\tau_0)^{\gamma+1}},\quad 0<\gamma<1. \qquad (17)$$

Для распределений вида (17) параметр τ_0 не определяет длительность скачка, так как средняя длительность скачка бесконечна:

$$<\tau>=\int_0^\infty \tau T(\tau)d\tau=\infty\,.$$

Из этого следует, что при любой продолжительности времени наблюдения t имеется отличная от нуля вероятность того, что частица попадет в любую достижимую за это время точку x всего за один скачок. Таким образом, система сколь угодно долго может находиться в локально-неравновесном состоянии, содержащем «память» о начальном распределении. Считая для упрощения анализа, что частица двигается вправо и влево с равными вероятностями и с одинаковыми скоростями:

$$g(x\,|\,\tau)=\frac{1}{2}(\delta(x-c\tau)+\delta(x+c\tau)), \qquad (18)$$

получаем из (6) с учетом (1), (2), (7), (17) и (18) следующее выражение для плотности распределения, справедливое при $t >> \tau_0$ и $f_0(x)=\delta(x)$:

$$f(k,\,p)=\frac{(p-ikc)^{\gamma-1}+(p+ikc)^{\gamma-1}}{(p-ikc)^{\gamma}+(p+ikc)^{\gamma}}. \qquad (19)$$

Обращение (19) приводит к плотности распределения вида:

$$f(x,t)=\frac{\sin(\gamma\pi)}{\pi\sqrt{(tc)^2-x^2}}\frac{\left(\frac{tc-x}{tc+x}\right)^{1/2}+\left(\frac{tc-x}{tc+x}\right)^{-1/2}}{\left(\frac{tc-x}{tc+x}\right)^{\gamma}+\left(\frac{tc-x}{tc+x}\right)^{-\gamma}+2\cos(\gamma\pi)}, \qquad (20)$$

которое определяет режим переноса в виде двух постепенно затухающих концентрационных фронтов, двигающихся со скоростью c вправо и влево от начала координат (рис. 2). В окрестности фронта распределение неограниченно растет по степенному закону:

$$f(x,t)\approx\frac{\sin(\gamma\pi)}{\pi(2ct)^{\gamma}(tc-x)^{1-\gamma}}, \qquad (21)$$

а вдали от фронтов становится равномерным:

$$f(x,t)=\frac{\sin(\gamma\pi)}{\pi(tc)}\frac{1}{1+\cos(\gamma\pi)}. \qquad (22)$$

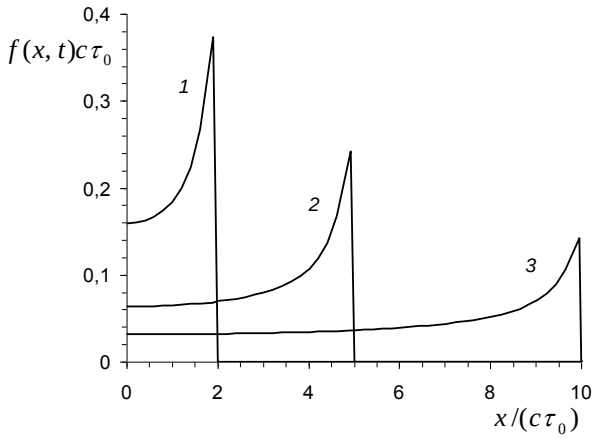


Рис. 2. Графики распределения (20) при x>0 для γ=0.5 в разные моменты времени t/τ_0: 2 (1); 5 (2); 10 (3)
Fig. 2. Distributions (20) at x>0 for γ=0.5 for different times t/τ_0: 2 (1); 5 (2); 10 (3)

Режимы переноса типа (20) возникают при распространении волн фазовых переходов, некоторых типов волн горения и в других задачах [1 - 3]. Они также могут применяться для математиче-

ского моделирования технологических процессов, например, интенсивного конвективного перемешивании сыпучей среды.

Таким образом, в работе рассмотрены различные режимы случайного переноса в условиях сильной локальной неравновесности. Предложенная общая линейная интегральная модель переноса (5) и полученные с ее помощью уравнения (14), (19) позволяют с единых позиций описывать различные стохастические процессы химических технологий. На основе анализа распределения (11) получены выражения, определяющие моменты распределения (13), доступные для экспериментального измерения, через ключевые параметры модели τ_0, S_q, D, D_0. Это позволяет, при наличии опытных данных для конкретного процесса, установить числовые значения параметров модели и положить ее в основу инженерного расчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Соболев С.Л.** // УФН 1991. Т. 161. № 3. С. 5-28;
   Sobolev S.L. // Usp. Fis. Nauk. 1991. V. 161. N 3. P. 5-28 (in Russian).
2. **Зеленый Л.М.** // УФН. 2004. Т. 174. № 8. С. 810-850;
   Zelenyi L.M. // Usp. Fis. Nauk. 2004. V. 174. N 8. P. 810-850 (in Russian).
3. **Учайкин В.В.** // ТМФ. 1998. Т. 115. № 1. С. 154-160;
   Uchaiykin V.V. // Theor. Math. Phys. 1998. V. 115. N 1. P. 154-160 (in Russian).
4. **Чукбар К.В.** // ЖЭТФ. 1995. Т. 108. № 5(11). С. 1875-1884;
   Chukbar K.V. // Zhurn. Exper. Teor. Fis. 1995. V. 108. N 5(11). P. 1875-1884 (in Russian).
5. **Бытев Д.О., Ивнев С.А., Кузнецов Д.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 1. С. 111-114;
   Bytev D.O., Ivnev S.A., Kuznetsov D.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2009. V. 52. N 1. P. 111-114 (in Russian).
6. **Сиренек В.А., Антропова Т.В.** // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 6. С. 106-111;
   Sirenek V.A., Antropova T.V. // Fisika. i. Khimiya Stekla. 2006. V. 32. N 6. P. 106-111 (in Russian).

Кафедра прикладной математики и вычислительной техники

УДК 621.929

И.А. Болотов, П.В. Жуков, В.Е. Мизонов, С.А. Добротин, В.А. Зайцев

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В КОЛЬЦЕВОЙ ОБЛАСТИ С НЕСТАЦИОНАРНЫМИ КРАЕВЫМИ УСЛОВИЯМИ

(Ивановский государственный энергетический университет,
Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: mizonov@home.ivanovo.ru

Предложена ячеечная математическая модель эволюции температуры в кольцевой области при нестационарных краевых условиях. Модель может быть использована, чтобы описать нестационарное температурное поле в ролике с бегущим по его периферии локальным тепловым источником. Приведены расчетные примеры, демонстрирующие работоспособность модели и влияние параметров процесса на температурное поле.

Ключевые слова: ячеечная модель, теплопроводность, нестационарные краевые условия, вектор состояния, переходная матрица

При расчете оборудования для высокотемпературных процессов химической технологии и смежных отраслей возникает необходимость описывать температурное поле в кольцевой области с нестационарными краевыми условиями. Решение такой задачи необходимо, например, при моделировании теплового состояния ролика рольганга или валка, взаимодействующего с горячим материалом. Схема этого процесса показана на рис. 1.

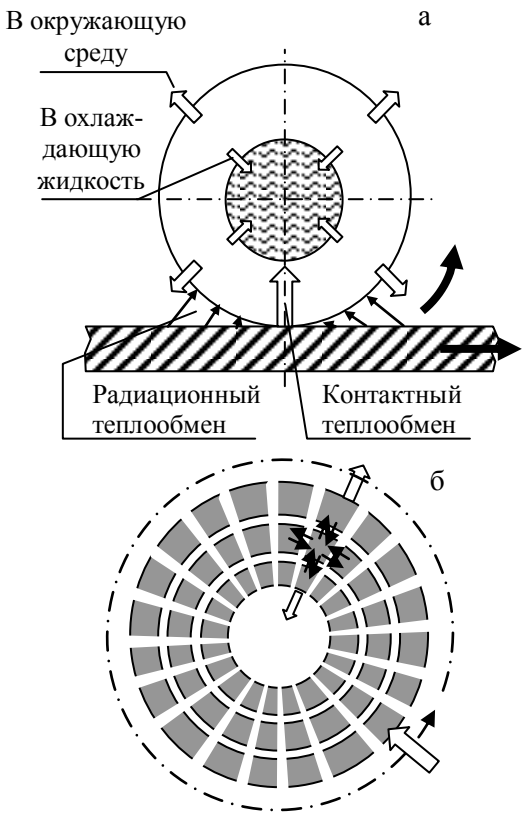


Рис. 1. Тепловые потоки во вращающемся ролике (а) и его ячеечное представление (б)
Fig. 1. Heat flows in a rotating roller (a) and its cell representation (б)

Ролик вращается вокруг неподвижной оси и контактирует с горячей полосой материала, поглощая теплоту в зоне контакта, которая перемещается по окружности ролика. Одновременно в более широкой, но тоже локальной зоне в окрестности контакта теплота передается путем излучения. С внешней поверхности ролика теплота передается окружающей среде путем теплоотдачи, а с цилиндрической внутренней поверхности – охлаждающей жидкости, циркулирующей вдоль оси ролика. Обычно длина ролика значительно превышает его диаметр, а расход охлаждающей жидкости устанавливается таким, что ее температура лишь незначительно меняется по длине ролика. Все это позволяет, по крайней мере, в первом приближении ограничиться плоской моделью теплового состояния. Аналитическое решение такой задачи не представляется возможным, а из численных методов целесообразно отдать предпочтение ячеечной модели, хорошо зарекомендовавшей себя при описании процессов переноса [1, 2].

В соответствии с этой стратегией моделирования сечение ролика представлено двухмерной цепью ячеек в полярных координатах (n ячеек по радиусу и m секторов ячеек по окружности), где в каждой ячейке все ее параметры считаются равномерно распределенными по ее объему. Тепловое состояние сечения удобно представить матрицей запасов теплоты в ячейках:

$$\mathbf{Qm} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & \dots & \dots \\ Q_{21} & Q_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ Q_{m1} & Q_{m2} & \dots & Q_{mn} \end{bmatrix}, \qquad (1)$$

которая должна быть преобразована для дальнейших операций в вектор-столбец размером mnx1 со сквозной нумерацией ячеек по столбцам, начиная с первой,

$$\mathbf{Q}=[Q_{11}\ Q_{21}\ \dots\ Q_{m1}\ Q_{12}\ \dots\ Q_{mn}]^T= =[Q_1\ Q_2\ \dots\ Q_{(mn)}]^T, \qquad (2)$$

где индекс «Т» означает транспонирование.

Такая специфика формирования ячеек приводит к тому, что запасы теплоты в ячейках не пропорциональны их температурам, так как ячейки имеют неодинаковый объем. Считая высоту цилиндра равной единице, отождествим объем ячейки с ее площадью в плане:

$$F_{ij}=r_i\Delta\varphi\Delta r, \qquad (3)$$

и представим совокупность всех площадей матрицей **Fm** или получаемым из нее по правилу (2) вектором **F**. Тогда матрица температур может быть рассчитана по матрице запасов теплоты следующим образом:

$$\mathbf{tm=Qm/(\rho cFm)}, \qquad (4)$$

где ρ – плотность, а с – удельная теплоемкость материала ролика.

Эволюция теплового состояния ролика фиксируется через малые дискретные промежутки времени Δτ, а текущее время рассчитывается как $\tau_k=(k-1)\Delta\tau$, где k – номер временного перехода. Для теплоизолированного сечения кинетическое уравнение процесса имеет вид:

$$\mathbf{Q^{k+1}=PQ^k}, \qquad (5)$$

где переходная матрица **P** имеет размер (mn)x(mn) и описывает доли теплоты, переносимые в течение Δτ из данной ячейки в окружающие ее соседние. В соответствии с рис. 1 такие переносы возможны к периферии (доля p_p), к центру (p_c), вперед по окружности (p_f) и назад по окружности (p_b). Для прямоугольной ячейки вдоль стороны Δx в соответствии с законом Фурье доля переносимой теплоты рассчитывается как $a\Delta\tau/\Delta x^2$, где $a=\lambda/(\rho c)$ – коэффициент температуропроводности, в котором λ, ρ и с - теплопроводность, плотность и теплоемкость материала соответственно [2, 3]. Однако для используемых ячеек в виде кольцевых секторов необходимо ввести поправки, поскольку в радиальном направлении площади входа теплового потока в ячейку и выхода из нее различны [3]. С учетом этих поправок переносимые доли теплоты имеют вид:

$$p_{pij} = a\frac{\Delta\tau}{\Delta r^2}\left(1+\frac{\Delta r}{2r_i}\right), \quad (6)$$

$$p_{cij} = a\frac{\Delta\tau}{\Delta r^2}\left(1-\frac{\Delta r}{2r_{i+1}}\right), \quad (7)$$

$$p_{fij} = a\frac{\Delta\tau}{(r_i\Delta\varphi)^2}, \quad (8)$$

$$p_{bij} = a\frac{\Delta\tau}{(r_i\Delta\varphi)^2}. \quad (9)$$

Размещенные на главной диагонали матрицы доли остающейся в ячейке в течение временного перехода теплоты рассчитываются как единица минус сумма всех остальных долей переходов в каждом столбце.

Модель (1)-(9) описывает перераспределение теплоты и температуры в теплоизолированном круговом сечении. Пример эволюции распределения температуры в таком сечении при неравномерном начальном нагреве показан на рис. 2. Проходя сложные промежуточные стадии, асимптотически устанавливается равномерное распределение температуры.

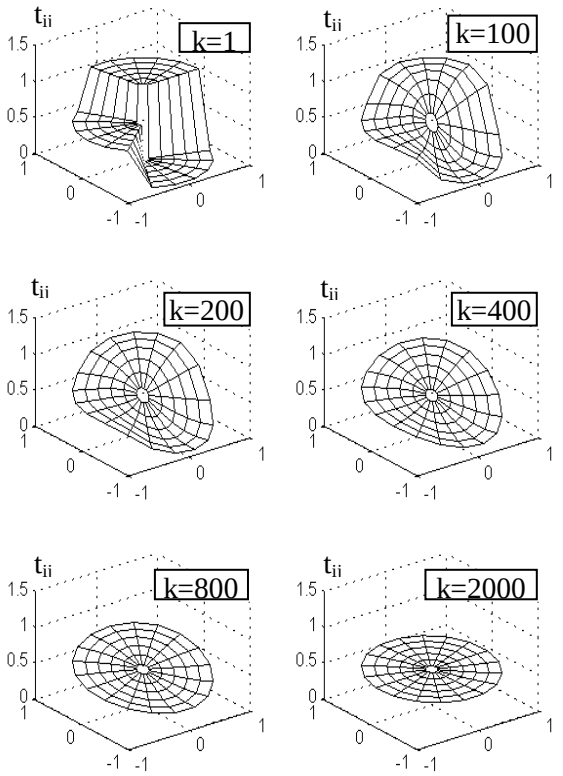


Рис. 2. Эволюция начального распределения температуры в теплоизолированном круге ($a=0{,}003 м^2/с$, $R_2=0{,}1м$, $\Delta\tau=1с$)

Fig. 2. Evolution of initial temperature distribution in the heat insulated circle ($a=0.003m^2/s$, $R_2=0.1m$, $\Delta\tau=1s$)

Рассмотрим различные варианты подвода внешней теплоты. Пусть к одной из периферийных m ячеек подведен тепловой источник. Тогда в течение временного перехода к ней будет передано количество теплоты:

$$\Delta Q^k_{sm}=\alpha_c(t_s - t_n^k)\Delta F_c\Delta\tau, \quad (10)$$

где α_c – коэффициент контактного теплообмена, t_s – температура теплового источника, t_m^k – температура ячейки в k-ом состоянии, ΔF_c – площадь контакта. Запас теплоты в ячейке после этого перехода составит:

$$Q_m^{k+1}=Q^k+Q^k_{sm}. \quad (11)$$

Затем эта теплота распределяется между другими ячейками матрицей **P**. Выражение (11) может рассматриваться как функция источников теплоты в ячейках, локализованная здесь в одной ячейке.

В базовой расчетной схеме рис. 1 получаемая от источника теплота отдается окружающему воздуху с периферии сечения и охлаждающей жидкости по окружности центрального отверстия, то есть в общем случае рассматривается теплопроводность с краевыми условиями третьего рода не в круге, а в кольце. Учет этой теплоотдачи также может быть выполнен через функции (векторы) источников теплоты в крайних кольцах ячеек:

$$\mathbf{\Delta Q^k_{R1}}=\alpha_{R1}(\mathbf{tm(1,:)^k} - T_L)\, R_1\Delta\varphi\Delta t, \quad (12)$$

$$\mathbf{\Delta Q^k_{R2}}=\alpha_{R2}(\mathbf{tm(m,:)^k} - T_A)\, R_2\Delta\varphi\Delta t, \quad (13)$$

где $\mathbf{\Delta Q^k_{R1}}$ и $\mathbf{\Delta Q^k_{R2}}$ – векторы источников (стоков) теплоты в ячейках внутреннего и внешнего кольца ячеек, α_{R1} и α_{R2} – коэффициенты теплоотдачи от ролика к охлаждающей жидкости с температурой t_L и окружающему воздуху с температурой t_A, $\mathbf{tm(1,:)^k}$ и $\mathbf{tm(n,:)^k}$ – векторы, соответствующие верхней и нижней строке матрицы температур (4) в k-ом состоянии, R_1 и R_2 – внутренний и внешний радиусы кольца.

Векторы источников и стоков могут быть объединены в матрицы размером nxm, когда матрицы конвективного охлаждения и нестационарного теплоподвода примут вид:

$$\mathbf{\Delta Qm^k_{out}} = \begin{bmatrix} & \mathbf{\Delta Q^k_{R1}} & & \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ & \mathbf{\Delta Q^k_{R2}} & & \end{bmatrix}, \quad (14)$$

$$\mathbf{\Delta Qm^k_{in}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 \rightarrow & \Delta Q^k_s & \dots \rightarrow & 0 \end{bmatrix}, \quad (15)$$

где в матрице (15) единственный ненулевой элемент перемещается от перехода к переходу в нижней строке.

Введенные обозначения позволяют записать основное уравнение кинетики процесса в виде компактного рекуррентного матричного равенства:

$$\mathbf{Q}^{k+1}=\mathbf{P}(\mathbf{Q}^{k} + \Delta\mathbf{Q}^{k}_{in} - \Delta\mathbf{Q}^{k}_{out}), \qquad (16)$$

где $\Delta\mathbf{Q}^{k}_{in}$ и $\Delta\mathbf{Q}^{k}_{out}$ – векторы столбцы размером (nm)x1, получаемые из матриц (14), (15) путем размещения их столбцов последовательно друг под другом.

Пример эволюции распределения в этом, достаточно общем случае показан на рис. 3, где температура обеих окружающих сред принята равной нулю, а температура источника – единице.

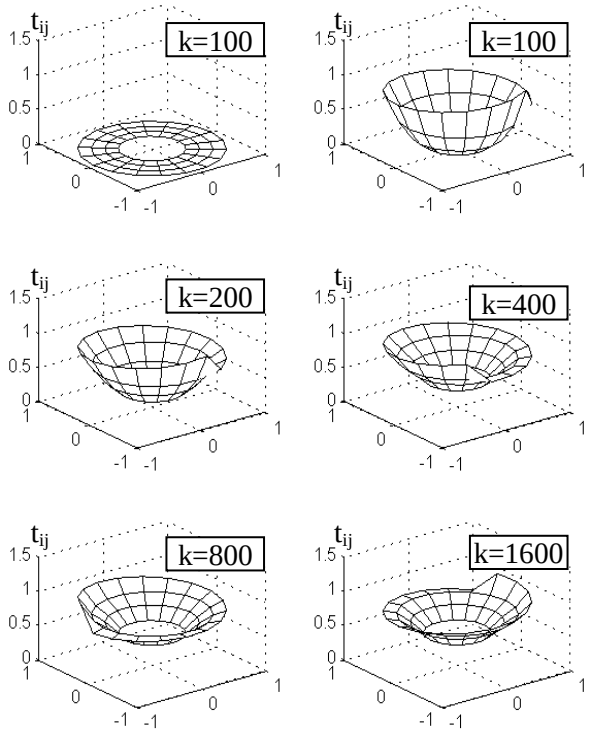


Рис. 3. Эволюция распределения температуры при перемещающемся по окружности локальном источнике и внутренней и внешней теплоотдаче

Fig. 3. Evolution of temperature distribution under running over circumference local heat source and internal and external heat emission

Из графиков видно, что асимптотическое распределение является нестационарным: по ячейкам в угловом направлении движется возмущение температуры, которое резко выражено для периферийных ячеек, но быстро затухает по радиусу. Разные условия охлаждения на внешнем и внутреннем радиусе приводят, однако, к значительному перекосу температуры в радиальном направлении. В сочетании с заметной нестационарностью температуры в периферийной зоне кольца это приводит в возникновению значительных термических напряжений в ролике, влияющих на надежность и долговечность его работы.

На рис. 4 показана цикличность изменения температуры точки ролика на его внешней и внутренней поверхности при различных скоростях вращения. С ростом скорости температура периферии диска выравнивается, а ее среднее значение снижается, так как уменьшается время контакта ролика с материалом.

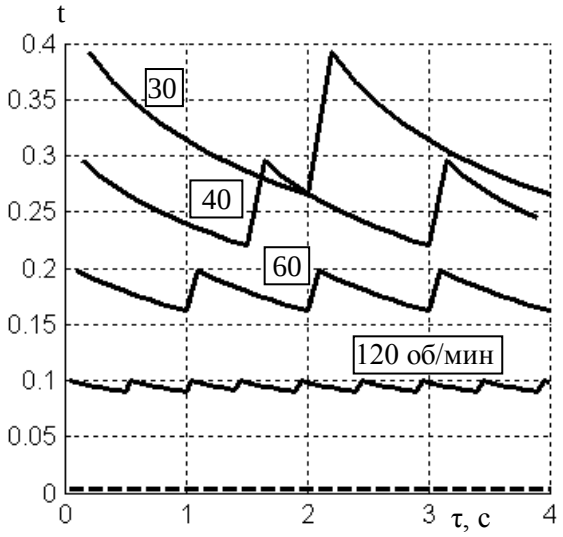


Рис. 4. Пульсации температуры внешней (—) и внутренней (- - -) точки ролика при различных скоростях вращения

Fig. 4. Temperature pulsation at the external (—) and internal (- - -) point of the roller at different speed of rotation

Таким образом, разработанные средства моделирования нестационарного, неосесимметричного теплопереноса во вращающихся телах позволяют описывать изменение распределения температуры в широком ряде технологических процессов и находить рациональные (оптимальные) условия работы оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Berthiaux H., Mizonov V., Zhukov V.** // Powder Technology. 2005. V. 157. P. 128-137.
2. **Болотов И.А., Мизонов В.Е., Зайцев В.А., Жуков П.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 97-99;
   Bolotov I.F., Mizonov V.E., Zaitsev V.A., Zhukov P.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 97-99 (in Russian).
3. **Мизонов В.Е., Зайцев В.А., Волынский В.Ю., Бобков С.П.** Моделирование, расчет и оптимизация тепломассообменных процессов в текстильной промышленности. Иваново. ИГХТУ. 2010. 204 с.;
   Mizonov V.E., Zaitsev V.A., Volynskii V.Y., Bobkov S.P. Modeling, calculation and optimization of head and mass transfer processes in textile industry. Ivanovo. ISUCT. 2010. 204 p. (in Russian).

Кафедра прикладной математики

УДК 621.928

А.Н. Беляков, В.П. Жуков

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМНЫХ И КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АЭРОДИНАМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ

(Ивановский государственный энергетический университет)
e-mail: zhukov@home.ivanovo.ru

На основе уравнения Больцмана разработана математическая модель процесса аэродинамической классификации порошка в гравитационном аппарате, учитывающая влияние режимных и конструктивных параметров на эффективность разделения, приведены результаты расчетных исследований процесса аэродинамической классификации.

Ключевые слова: гравитационная классификация, математическая модель, уравнение Больцмана

Одним из существенных факторов, влияющим на эффективность аэродинамической классификации, является совокупность конструктивных и режимных параметров процесса разделения. Разработка адекватных моделей и поиск с их помощью оптимальных условий организации процесса классификации является актуальной задачей химической и смежных отраслей промышленности, занимающихся переработкой сыпучих материалов.

Целью работы является разработка математической модели гравитационного классификатора и исследование с ее помощью условий эффективной классификации порошкообразных материалов. Объектом моделирования является гравитационный классификатор [1], эскиз которого представлен на рис. 1. Рассматриваемый гравитационный классификатор выполнен в виде вертикального вентилируемого канала прямоугольного сечения. Подача исходного порошка осуществляется через патрубок 1, а подача вентилирующего агента (газа) - через патрубок 2. Классификация частиц по размерам реализуется за счет действия на частицу противоположно направленных сил: силы тяжести и силы сопротивления воздуха. Мелкие частицы, для которых сила сопротивления существенно больше силы тяжести, уносятся из аппарата потоком воздуха через верхний патрубок 3. Более крупные частицы, для которых сила тяжести существенно больше силы сопротивления, покидают аппарат через нижний патрубок 4.

Построение математической модели гравитационного классификатора выполняется на основе кинетического уравнения Больцмана [2], которое позволяет описывать эволюцию распределения частиц по выбранным фазовым координатам при одновременном протекании нескольких процессов. Уравнение Больцмана для совместного описания процессов движения и классификации частиц в гравитационном аппарате может быть представлено в виде [3]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial v f}{\partial z} + \frac{\partial a f}{\partial v} = f_c, \qquad (1)$$

где $f(z, v, x, t)$ – искомая плотность распределения частиц по координате z, скорости v и размеру зерен x; a – ускорение частицы вдоль оси z; f_c – источниковый член уравнения, который описывает подачу исходного материала в рабочий объем аппарата.

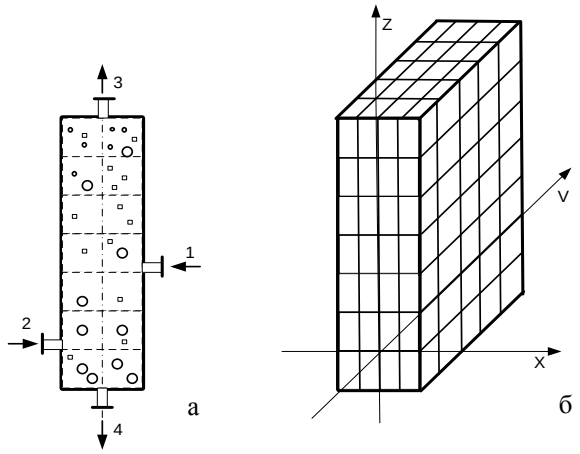


Рис. 1. Эскиз (а) и расчетная схема (b) гравитационного аэродинамического классификатора: 1–подача исходного порошка; 2 –подача воздуха; 3 – выход мелкого продукта и воздуха; 4 – выход крупного продукта

Fig. 1. The sketch (a) and the computational scheme (b) of air gravity classifier: 1- feed of initial powder; 2 – air feed; 3 – outlet of fine product and air; 4 – outlet of coarse product

При разработке модели гравитационного классификатора приняты следующие допущения. Распределение плотности описывается вдоль одной геометрической координаты – вертикальной оси аппарата z, а в поперечном сечении аппарата материал идеально перемешивается. Рассматривается случай классификации при низкой концентрации твердой фазы в потоке, что позволяет не учитывать влияние взаимодействия частиц на процесс разделения. Ускорение частицы с учетом действия на частицу силы сопротивления и силы тяжести находится из выражения:

$$a = k_f (w_0 - v)|(w_0 - v)|^{n-1} / m - g, \qquad (2)$$

где m – масса частицы; g – ускорение свободного падения; w_o – скорость воздуха в канале; коэффициент сопротивления (k_f) и параметр (n) определяются законом аэродинамического сопротивления [1]. Решение (1) с учетом (2) позволяет при известных начальных и граничных условиях определить искомую плотность распределения f.

Для численного решения уравнения (1) предлагается новый метод, который синтезирован из двух известных методов: метода конечных объемов [4] и матричного метода, построенного на основе теории цепей Маркова [5]. Расчетная схема для численного метода решения уравнения (1) приводится на рис. 1, б. Фазовый портрет рабочего пространства классификатора представляется совокупностью ячеек трехмерного массива, схематично представленного на рисунке. При выполнении расчета для экономии машинной памяти трехмерный массив преобразуется в одномерный массив или матрицу-строку. Каждый элемент этой матрицы характеризуется значением искомой плотности распределения в ячейке, а их совокупность в виде матрицы состояния **S** определяет состояние моделируемой системы. Для численного решения уравнения (1) предлагается специальный матричный оператор [5]:

$$S^{k+1} = p(Y, S^k), \qquad (3)$$

где случайная величина $Y_i = \{y_1, y_2, ... y_{m_i}\}$ показывает адреса возможных переходов из рассматриваемой (i) ячейки, верхний индекс k соответствует номеру шага по времени. Матричный оператор p в выражении (3) может быть определен через тождественное суммирование потоков вероятностей из всех ячеек в рассматриваемую (i-ю) ячейку системы:

$$S_i^{k+1} = \sum_{j=1,n} S_j^k p_{ij},$$

где p_{ij} – вероятность перехода из j-й в i-ю ячейку. Операторное выражение (3) по сравнению с традиционным матричным умножением позволяет существенно экономить машинные ресурсы за счет исключения операций с нулевыми элементами.

Для определения вероятностей переходов частиц из ячейки в ячейку используется метод конечных объемов [4], который позволяет находить аналитические выражения для этих вероятностей при некотором упрощении задачи (1). В частности, считается, что искомая плотность распределения f за шаг интегрирования по времени изменяется с постоянной скоростью. Это упрощение позволяет определить вероятности перехода материала из ячейки в виде:

$$p_{zz} = p_u \frac{p_z}{p_z + p_v}, \quad p_{vv} = p_u \frac{p_v}{p_z + p_v}, \qquad (4)$$

где

$$p_z = \left|\frac{v}{\Delta z}\right|, \quad p_v = \left|\frac{a}{\Delta v}\right|,$$

$$p_o = \exp(-(p_z + p_v)\Delta t),$$

$$p_u = 1 - p_o,$$

здесь p_z, p_v – скорости изменения плотности распределения вдоль оси z и v соответственно; Δz, Δv, Δx – размеры ячейки вдоль оси z, v и x соответственно; Δt – шаг по времени; p_0 – доля материала, остающегося в ячейке, p_u – доля материала, переходящего в соседние ячейки; p_{zz}, p_{vv}, – вероятности перехода в соседние ячейки по осям z и v соответственно.

Для проверки синтезированного метода рассматривается следующий тестовый пример. Полидисперсный материал подается в гравитационный аппарат в заданную точку с известной скоростью. Задача движения частиц материала решается сначала аналитически, а затем численно разработанным методом. Движение частиц материала в тестовом примере считается равноускоренным, что позволяет получить аналитические выражения для закона движения и закона изменения скорости частиц в параметрическом виде (время t выступает в качестве параметра):

$$v = v_0 + at, \; z = z_0 + v_0 t + at^2, \qquad (5)$$

где нижний индекс «0» показывает начальные значения скорости и координаты. Второй вариант решения задачи численным методом согласно (3) получается в виде набора векторов состояний **S** для каждого момента времени. Для сопоставления численного решения с аналитическим по известным **S** определяются математические ожидания скорости и координаты частицы в каждый момент времени. Результаты расчетных исследований для частиц разной крупности приведены на рис. 2 в виде фазовых траекторий или зависимостей скорости движения частиц от ее координаты. Сопоставление аналитических (штриховая линия) и численных решений (точки) показывает удовлетворительное описание с помощью разработанного подхода процессов движения и разделения частиц по крупности в аэродинамическом аппарате.

С помощью разработанной модели (1), (2) и численного метода ее решения проведены дополнительные расчетные исследования, показывающие прогностические возможности подхода. Результаты этих исследований представлены на рис. 3-5.

На рис. 3 приведены результаты расчета распределения порошка по высоте аппарата для мелких (1) и крупных (2) частиц, а также для час-

тиц граничного размера (3) и суммарной загрузки для всех фракций (4). Найденные распределения позволяют определять удельную поверхность материала в аппарате и, следовательно, интенсивность тепломассообменных и других совмещенных процессов. Более интересные, с точки зрения технологии, результаты показаны на рис. 4, где приведены кривые разделения аппаратов [1] при различных силовых воздействиях на частицы, интенсивность которых характеризуется одинаковым для всех частиц множителем перед ускорением K. Анализ результатов показывает, что увеличение коэффициента K приводит к более эффективной классификации (кр. 1). Практическое использование полученных результатов может быть реализовано, например, помещением аппарата в поле центробежных сил.

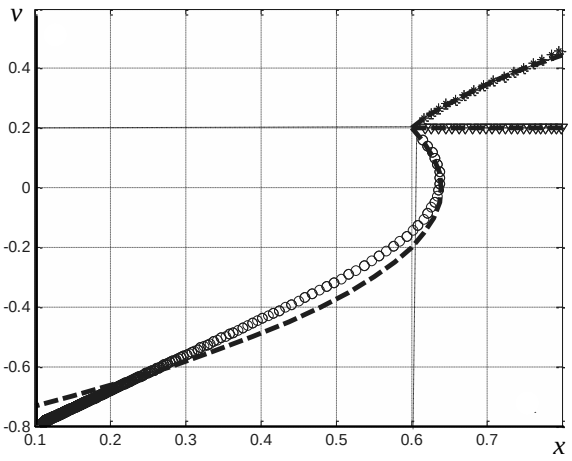


Рис. 2. Вид фазовых траекторий для мелких (1), крупных (3) и граничных (2) размеров частиц при их подаче в точку: x_o=0,6; v_o=0,2

Fig. 2. Phase trajectories for the fine (1), coarse (3) and cut (2) sizes of particles at their feed to the point x_o=0,6; v_o=0,2

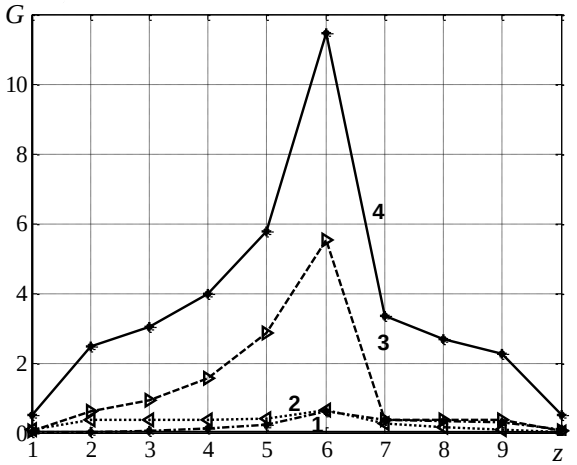


Рис. 3. Распределение массы мелкой (1), крупной (2) и граничной (3) фракций и общей загрузки аппарата (4) материалом по высоте

Fig. 3. Particle mass distribution over the apparatus height: (1) – fine, (2) - coarse and (3) – cut size fraction; (4) – hold up distribution

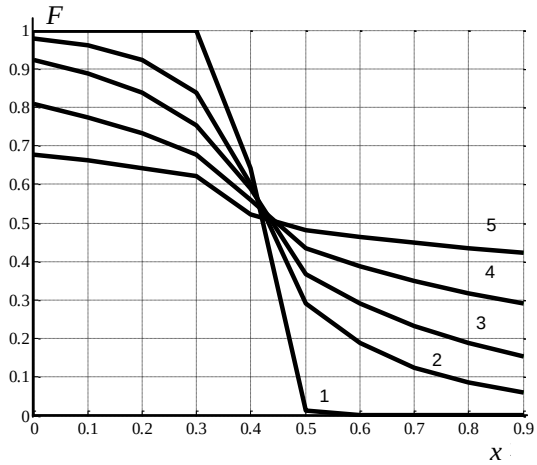


Рис. 4. Вид кривых разделения при различной интенсивности силового воздействия на частицы: 1 – K=10; 2 – 1; 3 – 0.5; 4 – 0.2; 5 – 0.05

Fig. 4. Grade efficiency curves at various intensity of force influence on particles: 1 – K=10; 2 – 1; 3 – 0.5; 4 – 0.2; 5 – 0.05

На рис. 5-6 приведены результаты исследования влияния условий подачи материала в аппарат на эффективность разделения. На рис. 5 показан вид кривых разделения при подаче материала в нижнюю, среднюю и верхнюю точки аппарата. Наиболее эффективная классификация материала по крупности реализуется при подаче исходного материала в середину аппарата, что хорошо согласуется с известными результатами экспериментальных исследований [6]. Материал в аппарат может подаваться с нулевой, с положительной (вверх) и с отрицательной (вниз) скоростями. Влияние скорости подачи материала на эффективность разделения классификатора показано на рис. 6. Анализ полученных результатов показывает, что подача с нулевой скоростью в середину аппарата обеспечивает наиболее эффективное разделение порошка.

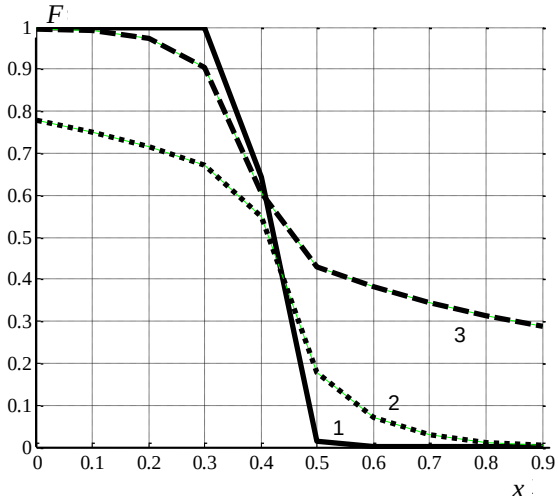


Рис. 5. Вид кривой разделения при подаче исходного материала в середину (1), вниз (2) и вверх сепаратора (3)

Fig. 5. Grade efficiency curves at feed of initial material to the middle (1), bottom (2) and top zone of classifier (3)

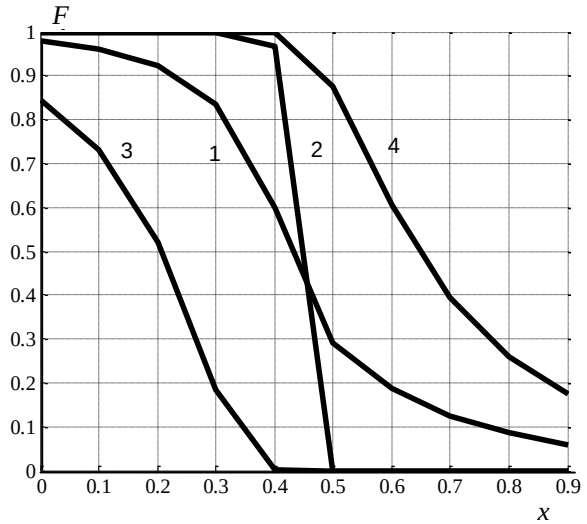


Рис. 6. Вид кривой разделения при подаче исходного материала с равномерным распределением частиц по скоростям (1), с нулевой (2), с направленной вниз (v_0=-0,8 м/с) (3) и с направленной вверх (v_0=1,0 м/с) (4) скоростями

Fig. 6. Grade efficiency curves at feed of initial material at homogeneously distributed feed rate (1), horizontally directed (2), downward directed (3), and upward directed (4)

Разработанная математическая модель классификации на основе уравнения Больцмана позволяет определять совокупность режимных и конструктивных параметров, которые обеспечивают наиболее эффективное разделение материала в гравитационном аэродинамическом аппарате.

Кафедра прикладной математики

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мизонов В.Е., Ушаков С.Г.** Аэродинамическая классификация порошков. М.: Химия. 1989. 160 с.;
Mizonov V.E., Ushakov S.G. Aerodynamic classification of powders. M.: Khimiya. 1989. 160 p. (in Russian).
2. **Вулис Л.А.** Теория и расчет магнитогазодинамических течений в каналах. М.: Атомиздат. 1971. 384 с.;
Vulis L.A. Theory and calculation of magneto-gas-dynamic flows in channels. M.: Atomizdat. 1971. 384 p. (in Russian).
3. **Жуков В.П., Беляков А.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 114-117;
Zhukov V.P., Belyakov A.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhn. 2010. V. 53. N 11. P. 114-117 (in Russian).
4. **Рояк М.Э., Соловейчик Ю.Г., Шурина Э.П.** Сеточные методы решения краевых задач математической физики. Новосибирск: Изд-во НГТУ. 1998. 120 с.;
Royak M.E, Soloveiychik Yu.G., Shurina E.P. Grid methods of boundary values problems solution of mathematical physics. Novosibirsk: NGTU Publishers. 1998. 120 p. (in Russian).
5. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ "Расчет многомерных совмещенных процессов измельчения, классификации в сыпучих средах №2010612671 от 19 апреля 2010 года " Авторы: Беляков А.Н., Жуков В.П., Власюк А.А., Барочкин А.Е.
The certificate on the state registration of the computer program "Calculation of the multidimentional combined processes of grinding, classification in granular media", №2010612671. April, 19th. 2010. Authors: Belyakov A.N., Zhukov V.P., Vlasyuk A.A, Barochkin A.E.
6. **Барский М.Д.** Гравитационная классификация зернистых материалов. М.: Недра. 1974. 232 с.;
Barskiy M.D. Gravity classification of granular materials. M.: Nedra. 1974. 232 p. (in Russian).

УДК 66.061.351

Л.А. Мостов, С.А. Ермаков, А.А. Ермаков

ИДЕНТИФИКАЦИЯ РЕЖИМОВ МАССОПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА В УСЛОВИЯХ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ МЕЖФАЗНОЙ КОНВЕКЦИИ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ

(Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина)
e-mail: leonidd123@e1.ru, paht@yandex.ru, anatolerm@yandex.ru

Проведена идентификация режимов массопереноса через плоскую границу раздела фаз в системе жидкость – жидкость. Перенос вещества представлен как сумма двух процессов, идущих одновременно – процесс, протекающий по диффузионно-конвективному механизму и процесс, протекающий в условиях самопроизвольной межфазной конвекции. Идентификация процессов массопереноса показана на примере экспериментальных данных влияния принудительной конвекции на массоперенос масляной кислоты из бензола в водный раствор гидроксида натрия.

Ключевые слова: самопроизвольная межфазная конвекция, массопередача, метод Монте-Карло

ВВЕДЕНИЕ

Для интенсификации процесса массообмена в системе жидкость – жидкость может быть использовано явление самопроизвольной межфазной конвекции – СМК (эффект Марангони), возникновение которого обусловлено градиентами

межфазного натяжения, возникающими за счет градиентов температуры, концентрации, электрических или магнитных полей, а также других параметров, влияющих на величину межфазного натяжения. Это явление сопровождается интенсивными движениями жидкости вблизи межфазной поверхности: волнами, эрупциями, появлением ячеистой конвекции и приводит к быстрому обновлению поверхности и, как следствие, увеличению скорости массопередачи. Оно может наблюдаться в системах газ – жидкость [1], а также жидкость – жидкость [2]. При наличии СМК коэффициент массопередачи значительно превышает коэффициент массопередачи в диффузионном режиме (здесь и далее под термином «диффузионный режим» имеется ввиду диффузионно-конвективный механизм).

Для промышленного применения явлений СМК необходимы систематические экспериментальные исследования влияния различных физико-химических параметров на процессы массопередачи в режиме СМК как с химической реакцией, так и в ее отсутствие.

Для обнаружения и исследования СМК используются следующие методы: оптические, визуальные, кинетические [3-6], метод трассеров [7] и метод тест-массопереноса. Оптические и визуальные методы позволяют лишь качественно оценить СМК, кинетические – определить зависимость коэффициента массопередачи от различных физико-химических параметров.

В настоящей статье приведены результаты исследований по влиянию принудительной конвекции на кинетику массопередачи с химической реакцией в условиях СМК с последующей идентификацией режимов массопереноса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент проведен на плоской границе раздела фаз в диффузионной термостатируемой ячейке Льюиса при температуре 20°С [8]. Исследован массоперенос масляной кислоты (1 кмоль/м^3) из бензола в водный раствор гидроксида натрия (2 кмоль/м^3) при разных числах оборотов мешалки. Методика эксперимента исключала волнообразование на границе раздела фаз. Пробы отбирали пипеткой объемом 0,2 см^3 из плоскости вращения мешалки в объеме водной фазы через определенные интервалы времени. Концентрация реагента в пробе устанавливалась титриметрическим методом. Титрант – соляная кислота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В случае массопередачи с химической реакцией в условиях проведенного эксперимента движущей силой будем считать концентрацию переносимого вещества в отдающей фазе, так как коэффициент распределения стремится к бесконечности – вся масляная кислота переходит из бензола в водный раствор гидроксида натрия.

Для идентификации режимов массопередачи в условиях СМК часто используют графоаналитический метод [9] (рис. 1). Применяя метод наименьших квадратов, проводят аппроксимирующую прямую до пересечения с участком графика, где коэффициент массопередачи не зависит от движущей силы. Графически определяют критическую движущую силу, при которой режим межфазной нестабильности переходит в «диффузионный» режим и тангенс угла наклона α, характеризующий интенсивность межфазной конвекции. Считается, что при концентрации переносимого вещества выше $C_{кр}$ массоперенос осуществляется только в режиме СМК, а при концентрации ниже $C_{кр}$ – в «диффузионном» режиме.

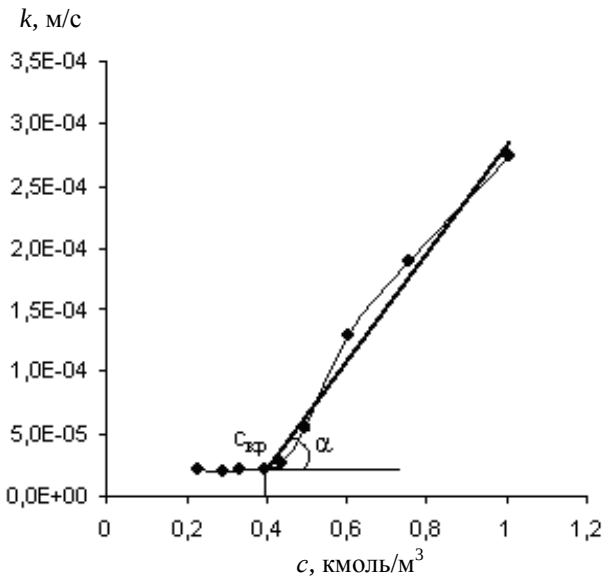


Рис. 1. Пример графоаналитического определения интенсивности межфазной нестабильности (tgα) и критической движущей силы $c_{кр}$ (массопередача масляной кислоты с начальной концентрацией 1 кмоль/м^3 из бензола в водный раствор гидроксида натрия концентрацией 2 кмоль/м^3 при скорости перемешивания 100 об/мин)

Fig. 1. An example of graphic-analytical determination of the intensity of the interfacial instability (tgα) and the critical motive force $c_{кр}$ (mass transfer of the bityric acid of initial concentration 1 kmole/m^3 from benzene to aqueous solution of sodium hydroxide of 2 kmole/m^3)

Такой метод недостаточно точный. Как видно из рис. 1, процесс массопередачи является сложным, а описание прямой линией – усреднение, которое не позволяет точно рассчитать массовые потоки вещества в процессе массопередачи.

Для количественного описания процессов массопередачи с быстрой химической реакцией в

условиях СМК предложена аппроксимация кинетических зависимостей уравнением двухэкспоненциальной кривой [10]:

$$C(t) = Le^{-\beta_{СМК} \cdot s \cdot t} + Me^{-\beta_{\partial} \cdot s \cdot t} \quad (1)$$

Для увеличения точности аппроксимации также были предприняты попытки описания экспериментальных данных трех- и четырехэкспоненциальной кривой [10]. В этом случае точность аппроксимации повышалась незначительно, при этом дополнительные члены были примерно на два-три порядка меньше основных двух, то есть можно сделать предположение, что суммарный процесс массопередачи складывается из двух параллельно идущих процессов – процесса переноса вещества в «диффузионном» режиме и переноса вещества в режиме СМК. L и M – начальные концентрации переносимого вещества соответственно в режиме СМК и в диффузионном режиме, $\beta_{СМК}$, β_{∂} – коэффициенты, s – удельная межфазная поверхность, t – время. Для нахождения коэффициентов L, M, $\beta_{СМК}$, β_{∂} использовали метод Монте-Карло на компьютере с генератором псевдослучайных чисел. Методика нахождения коэффициентов подробно описана в [11].

На рис. 2 в качестве примера аппроксимации экспериментальных данных представлена зависимость концентрации масляной кислоты в отдающей фазе от времени. Используя рис. 2, можно оценить продолжительность массопередачи в условиях межфазной конвекции (около 300 с).

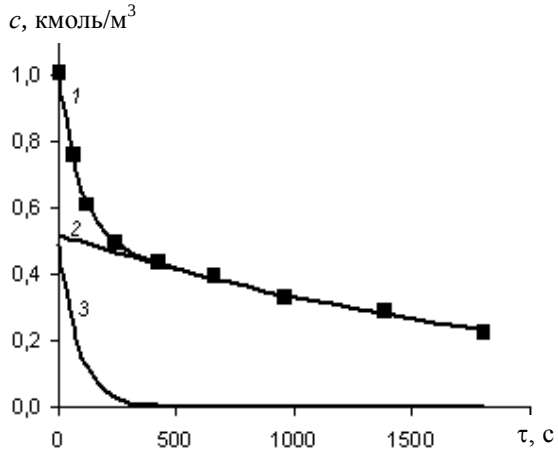


Рис. 2. Массоперенос масляной кислоты из бензола в водный раствор гидроксида натрия при 112 оборотах в минуту. Зависимость концентрации переносимого вещества в отдающей фазе от времени: ■ – экспериментальные данные, 1 – суммарная расчетная кривая, 2 – массоперенос в «диффузионном» режиме, 3 – массоперенос в режиме СМК

Fig. 2. Mass transfer of the bityric acid from benzene to aqueous solution of sodium hydroxide at 112 revolutions per minute. Dependence of concentration of transferable substance in giving phase on the time: ■ – experimental data, 1 – total calculation curve, 2 – mass transfer in diffuse-convective regime. 3 – mass transfer in spontaneous interfacial convective regime

На основе коэффициентов, найденных методом Монте-Карло, построены зависимости коэффициента массопередачи от движущей силы, изображенные на рис. 3. Согласно основному уравнению массопередачи (10), диффузионный поток (количество вещества, переносимого через единицу площади межфазной границы в единицу времени) равен произведению коэффициента массопередачи на движущую силу. В соответствии с этим уравнением, диффузионные потоки были найдены численным интегрированием зависимостей коэффициентов массопередачи от движущей силы.

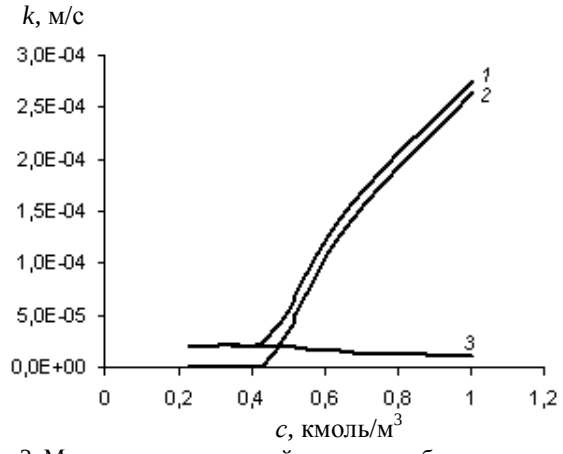


Рис. 3. Массоперенос масляной кислоты из бензола в водный раствор гидроксида натрия при 112 оборотах в минуту. Зависимость коэффициента массопередачи от движущей силы: 1 – суммарный коэффициент массопередачи, 2 – коэффициент массопередачи в режиме СМК, 3 – коэффициент массопередачи в диффузионном режиме

Fig. 3. Mass transfer of the bityric acid from benzene to aqueous solution of sodium hydroxide at 112 revolutions per minute: 1 – total mass transfer coefficient, 2 – mass transfer coefficient in spontaneous interfacial convective regime, 3 – mass transfer coefficient in diffuse regime

В качестве примера идентификации режимов массопереноса были использованы экспериментальные данные по влиянию принудительной конвекции на скорость массопередачи при разном числе оборотов мешалки в единицу времени (от 70 до 154 об/мин).

Для каждого режима перемешивания был рассчитан модифицированный критерий подобия Рейнольдса [12] для принимающей фазы по формуле (2):

$$Re_{м} = \frac{nd_{м}^{2}\rho}{\mu}, \quad (2)$$

где n – число оборотов мешалки в единицу времени, $d_{м}$ – диаметр мешалки, ρ – плотность фазы, μ – динамическая вязкость фазы. Были рассчитаны общие массовые потоки и массовые потоки в режиме СМК (рис. 4).

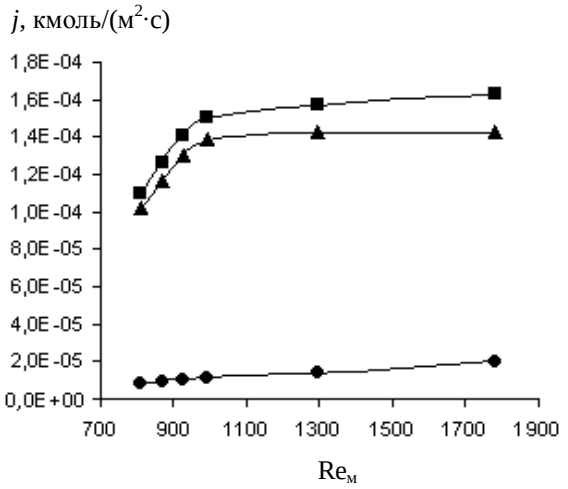


Рис. 4. Зависимость массового потока от модифицированного критерия Рейнольдса в принимающей фазе: ■ – суммарный поток, ▲ – поток в режиме СМК, ● – поток в «диффузионном» режиме

Fig. 4. Dependence of the mass flux on modified criterion of Reynolds: ■ – total mass flux, ▲ – mass flux in spontaneous interfacial convective regime, ● – mass transfer rate in diffuse regime

Массовый поток в «диффузионном» режиме монотонно возрастает, что объясняется уменьшением объемного сопротивления массопереносу в принимающей фазе за счет отвода продуктов реакции и подвода к границе раздела фаз реагента (гидроксида натрия) с увеличением интенсивности перемешивания. В то же время поток вещества в режиме СМК при изменении критерия Рейнольдса от 800 до 1000 резко возрастает; это, по-видимому, объясняется увеличением концентрационных градиентов и ростом градиентов межфазного натяжения, что приводит к интенсивному движению приграничных потоков жидкости. Суммарный поток с увеличением числа Рейнольдса сначала резко растет за счет СМК, и при $Re_м$ > 1000 монотонно увеличивается с ростом «диффузионного» потока.

ВЫВОДЫ

Для описания массопередачи с быстрой химической реакции применен алгоритм поиска коэффициентов двухэкспоненциальной функции на основе метода Монте-Карло.

Показано, что процесс массопередачи, сопровождаемый самопроизвольной межфазной конвекцией, можно представить в виде двух одновременно идущих процессов: массоперенос в «диффузионном» режиме и в режиме СМК.

Показано, что при массопередаче через плоскую границу раздела фаз массовый поток в режиме СМК с увеличением модифицированного критерия Рейнольдса возрастает, и при $Re_м$ > 1000 не зависит от числа оборотов мешалки, а массовый поток в диффузионном режиме увеличивается с ростом $Re_м$.

Определены коэффициенты L, M, $\beta_{смк}$, $\beta_д$, количественно характеризующие процесс массопередачи с быстрой химической реакцией в режиме СМК. В качестве примера для рисунка 2: L = 0,490 кмоль/м^3; M = 0,518 кмоль/м^3; $\beta_{смк}$ = =5,436·10^{-4} м/с; $\beta_д$ = 2,103·10^{-5} м/с.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Громова Е.В., Бальчугов А.В., Ульянов Б.А., Подоплелов Е.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 10. С. 101-103;
   Gromova E.V., Balchugov A.V., Ulyanov B.A., Podoplelov E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 10. P. 101-103 (in Russian).
2. **Кизим Н.Ф. Голубина Е.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 19-22;
   Kizim N.F., Golubina E.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 6. P. 19-22 (in Russian).
3. **Sawistowski H., Coltz G.E.** // Trans.Instn.Chem.Engrs. 1963. V. 41. N 4. P. 174-181.
4. **Clark Michael W., King G.Judson.** // Am.Inst.Chem.Eng. J. 1970. V. 16. N 1. P. 64-75.
5. **Maroudas N.G. Sawistowski H.** // Chem.Eng.Schi. 1964. V. 19. N 11. P. 919-931.
6. **Sawistowski H., James B.R. Einfluf.** // Chem.Ing.Techn. 1963. V. 35. N 3. P. 175-179.
7. **Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.** // Журн. физ. хим. 2009. Т. 83. № 7. С. 1384-1390;
   Kizim N.F., Golubina E.N. // Zhurn. Phys. Khim. 2009. V. 83. N 7. P. 1384-1390 (in Russian).
8. **Ермаков С.А.** Массоперенос карбоновых кислот, сопровождающийся быстрой химической реакцией, при экстракции в условиях самопроизвольной межфазной конвекции. Дис. … к.х.н. Екатеринбург: Уральский государственный технический университет. УПИ. 1998. 209 с.;
   Ermakov S.A. Mass transfer of carboxylic acids accompanied by fast chemical reaction at extraction under conditions of spontaneous interfacial convection. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Yekaterinburg. USTU. 1998. 209 p. (in Russian).
9. **Островский М.В., Коньшин Ю.А., Ермаков А.А.** // Журн. прикл. хим. 1978. Т. 51. № 3. С. 565-572;
   Ostrovskiy M.V., Konshin Y.A., Ermakov A.A. // Zhurn. Prikl. Khim. 1978. V. 51. N 3. P. 565-572 (in Russian).
10. **Батунер Л.М., Позин М.Е.** Математические методы в химической технике. Л.: Химия. 1971. 824 с.;
    Batuner L.M., Pozin M.E. Mathematical methods in chemical technique. L.: Khimiya. 1972. 824 p. (in Russian)
11. **Стенин Л.А., Ермаков С.А.** // Вестник тамб. госуд. технич. универ. 2010. Т. 16. № 4. С. 837-840;
    Stenin L.A., Ermakov S.A. // Vestnik Tamb. Gosud. Tekhnich. Univer. 2010. V. 16. N 4. P. 837-840. (in Russian).
12. **Касаткин А.Г.** Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия. 1973. 750 с.;
    Kasatkin A.G. General processes and apparatus of chemical technology. M.: Khimiya. 1973. 750 p. (in Russian)

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (1) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 547.29+26+26'11

З.Э. Байрамова, А.М. Магеррамов, М.Н. Магеррамов, И.А. Алиев, А.Г. Лютфалиев, Х.А. Гаразаде

ОБ ЭТЕРИФИКАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ СПИРТАМИ

(Бакинский государственный университет)
e-mail: xatire-qarazade@rambler.ru

Установлена возможность получения сложных эфиров с достаточно высокими выходами этерификацией карбоновых кислот спиртами в присутствии и в отсутствие катализатора без выделения образующейся воды.

Ключевые слова: карбоновые кислоты, нефтяные кислоты, спирты, этерификация, серная кислота

Этерификация карбоновых кислот спиртами используется в качестве основного метода получения сложных эфиров. Реакция проводится в присутствии катализаторов с выделением образующейся воды. Этот метод неприемлем для этерификации карбоновых кислот низкокипящими спиртами. Исходя из этого, в продолжение наших прежних работ [1-9] изучена этерификация валериановой, пеларгоновой и нефтяных кислот фракции - 110-120°С/2 мм бакинского месторождения различными спиртами в присутствии H_2SO_4 и *пара*-толуолсульфокислоты (*п*-ТСК) с выделением и без выделения образующейся воды, а также термически, т.е. в отсутствие катализатора без выделения воды. Полученные результаты показаны в таблице.

Таблица 1

Этерификация карбоновых кислот спиртами в различных условиях
***Table.* The esterification of carboxylic acids with alcohols at various conditions**

Спирты	Условия реакции				
	Мольное соотношение кислота:спирт	Катализаторы	Температура, °С	Продолжительность реакции, ч	Выход эфира, %
Пеларгоновая кислота					
CH_3OH	2 : 1*	–	120	6	95
C_2H_5OH	2 : 1*	–	120	6	95
н-$C_{10}H_{23}OH$	2 : 1*	–	120	6	80
	2 : 1*	H_2SO_4	120	6	83
	1 : 1*	–	120	6	70
	1 : 1*	H_2SO_4	80	6	70
	1.5 : 1**	H_2SO_4	80	3	85
Валериановая кислота					
CH_3OH	1.5:1*	*п*- ТСК	63-65	4	85
C_2H_5OH	1.5:1*	*п*- ТСК	75-80	4	85
CH_3OH	2:1*	-	120	6	90
C_2H_5OH	2:1*	-	120	6	90
Нефтяные кислоты фр. 110-120°С/2мм					
CH_3OH	2 : 1*	–	120	6	90
C_2H_5OH	2 : 1*	–	120	6	90
CH_3OH	1.5 : 1*	*п*-ТСК	63-65	4	85
C_2H_5OH	1.5 : 1*	*п*-ТСК	75-80	4	85

Примечание: * реакции проводились без выделения воды, ** реакция проводилась с выделением воды
Note: * reaction was carried out without water release, ** reaction was carried out with water release

Термическую этерификацию проводили в автоклаве. Установлено, что при этерификации пеларгоновой кислоты при 120°С и мольном соотношении кислоты к спирту 2:1 выход эфиров с метиловым и этиловым спиртами составляет ~95% за 6 ч., с децилoвым спиртом выход эфира уменьшается до 80%, а в присутствии H_2SO_4 составляет 83%. При этерификации в мольном соотношении 1:1 в отсутствие катализатора выход эфира не превышает 70%. Аналогичный результат был получен в случае проведения реакции при 80°С в присутствии H_2SO_4 без выделения воды, а в условиях выделения воды выход эфира достигает 85%. При этерификации валериановой кислоты метиловым и этиловым спиртами в присутствии п-ТСК в мольном соотношении кислоты к спирту 1.5:1 без выделения воды при температуре слабого кипения смеси и продолжительности реакции 4 ч выход эфиров составляет ~85%. При термической этерификации в мольном соотношении 2:1 и продолжительности реакции 6 ч выход эфиров достигает 90%. Аналогичные результаты были получены при этерификации нефтяных кислот фр. 110–120°С/2 мм метиловым и этиловым спиртами в присутствии и в отсутствие катализатора без выделения воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Магеррамов М.Н., Лютфалиев А.Г., Ахмедов Ш.Т., Халилова Р.А., Садыхов З.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. Вып. 10. С. 1513-1515;
   Magerramov M.N., Lyutfaliev A.G., Akhmedov S.T., Khalilova R.A., Sadykhov Z.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1973. V. 16. N 10. P. 1513-1515 (in Russian).
2. **Магеррамов М.Н. //** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. Вып. 3. С. 330-336;
   Magerramov M.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1978. V. 21. N 3. P. 330-336 (in Russian).
3. **Магеррамов М.Н., Фархадова С.М., Зохрабова Э.З., Усубова Э.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 24. Вып. 3. С. 275-278;
   Magerramov M.N., Farkhadova S.M., Zokhrabova E.Z., Usubova E.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1979. V. 24. N 3. P. 275-278 (in Russian).
4. **Магеррамов М.Н., Юсифов Ч.А., Садыхов Н.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. Вып. 1. С. 1059-1062;
   Magerramov M.N., Yusifov Ch.A., Sadykhov N.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1982. V. 25. N 1. P. 1059-1062. (in Rusian)
5. **Магеррамов М.Н., Лютфалиев А.Г., Рамазанов Ш.А., Рудь М.И. //** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. Вып. 11. С. 1293-1296;
   Magerramov M.N., Lyutfaliev A.G., Ramazanov Sh.A., Rud M.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1984. V. 27. N 11. P. 1293-1296 (in Russian).
6. **Магеррамов М.Н. //** ЖПХ. 1995. Т. 68. Вып. 2. С. 335-337;
   Magerramov M.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1995. V. 68. N 2. P. 335-337 (in Russian).
7. **Магеррамов М.Н., Магеррамов А.М., Махмудова Х.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 3. С. 32-34;
   Magerramov M.N., Magerramov A.M., Makhmudova Kh.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 3. P. 32-34 (in Russian).
8. **Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Ализаде Г.И., Махмудова Х.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 8. С. 154-158;
   Magerramov A.M., Magerramov M.N., Alizade G.I., Makhmudova Kh.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 8. P. 154-158 (in Russian).
9. **Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Махмудова Х.А., Ализаде Г.И.** // ЖПХ. 2005. Т. 78. Вып. 8. С. 1324-1328;
   Magerramov A.M., Magerramov M.N., Makhmudova Kh.A., Alizade G.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2005. V. 78. N 8. P. 1324-1328 (in Russian).

Кафедра органической химии

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (1) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Мизеровский Л.Н., Смирнова К.П.
Анализ температурных зависимостей растворимости аргона, криптона и ксенона в *н*-алканах при атмосферном давлении 3

ХИМИЯ
(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Фабинский П.В., Сергеев Е.Е., Баюков О.А., Фёдоров В.А.
Фотохимический синтез *бис*-ферроценоилацетоната железа(II) 16
Бадикова А.Д., Мусина А.М., Кудашева Ф.Х., Хайруллина Р.Н., Гимаев Р.Н.
Регулирование физико-химических свойств олигоэфиров, полученных на основе твердого отхода производства терефталевой кислоты 18
Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н.
Окисление изопропилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида 21
Медведева А.Ю., Атрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В., Якунина И.Е., Шумский А.Н., Кобраков К.И.
Синтез и строение новых производных 11-*R*-1,9-динитро-13-(2-оксопропил)-6,11-диазатрицикло-[7.3.1.0^{2,7}]тридека-2,4,6-триен-8-онов 24
Мисин В.М., Сажина Н.Н., Короткова Е.И., Дорожко Е.В., Воронова О.А., Короткова Т.А.
Сравнительный анализ содержания антиоксидантов и их активности в соках некоторых лекарственных растений 28
Чаусов Ф.Ф.
Влияние адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из сильно пересыщенных растворов 32
Касумова Н.М.
Исследование термодинамических закономерностей процессов каталитического восстановления диоксида серы 38
Соболев А.Е., Луцик В.И., Турковская О.В.
Кинетика взаимодействия карбоната кальция с растворами оксиэтилидендифосфоновой кислоты 42
Терская И.Н., Наумов А.С.
Кинетика восстановления Cu(II) гипофосфитом натрия 46
Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефедова О.В., Луковицина М.К.
Оценка степени дезактивации скелетного никелевого катализатора в условиях жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов 51
Морозов Л.Н., Махонько С.В., Павличенко П.С., Попов М.С.
Формирование каталитических свойств нанесенных контактов $CuO/K_2O/SiO_2$ в процессе дегидрирования метанола 56
Петрова Т.П., Стародубец Е.Е., Борисевич С.В., Шапник А.М.
Катодное восстановление ионов висмута(III) из этилендиаминтетраацетатнотиокарбамидных водных растворов 59
Белецкая В.А., Румянцева Е.Л.
Особенности структурообразования коллоидной кремнекислоты в техногенных солевых растворах 63

Горнухина О.В., Вершинина И.А., Голубчиков О.А.
Исследование поверхностной структурно-химической модификации полипропиленовых пленок поливиниловым спиртом 68
Печникова Н.Л., Любимцев А.В., Агеева Т.А., Сырбу С.А.
Синтез и сополимеризация мономеров на основе моно-*мезо*-оксифенилпорфирина 71
Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х.
Динамика процессов гомогенного окисления глутатиона в присутствии оксигенированных комплексов железа(II) с диметилглиоксимом и цитозином 74
Толмачева В.Я., Бондалетов В.Г., Тимощенко Л.В., Ионова Е.И.
Кинетика взаимодействия 9-(гидроксиметил)карбазола со спиртами 78
Егоров Г.И., Макаров Д.М.
Влияние давления на избыточные термодинамические характеристики смеси вода − диметилсульфоксид 81

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

Рамазанов К.Р., Афонин А.В., Верин Д.А.
Оптимизация технологического процесса кристаллизации сульфата аммония при переработке маточника акрилатных производств 85
Ковалев С.В., Лазарев К.С., Селезнева М.С., Котельникова И.В.
Исследование осмотической проницаемости мембран в водном растворе сульфата железа 89
Шурдумов Г.К., Карданова Ю.Л.
Синтез вольфрамата меди в расплавах системы (Li_2WO_4–Na_2WO_4)эвт.–$CuSO_4$ 92
Колядо А.В., Дорохина Е.В., Гаркушин И.К.
Фазовые равновесия в системе четыреххлористый углерод – *н*-октадекан 97
Королев Л.В., Бытев Д.О.
Моделирование процессов случайного переноса в условиях локальной неравновесности 100
Болотов И.А., Жуков П.В., Мизонов В.Е., Добротин С.А., Зайцев В.А.
Моделирование теплопроводности в кольцевой области с нестационарными краевыми условиями 104
Беляков А.Н., Жуков В.П.
Влияние режимных и конструктивных параметров на эффективность аэродинамической классификации 108
Мостов Л.А., Ермаков С.А., Ермаков А.А.
Идентификация режимов массопереноса вещества в условиях самопроизвольной межфазной конвекции в системе жидкость-жидкость 111

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Байрамова З.Э., Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Алиев И.А., Лютфалиев А.Г., Гаразаде Х.А.
Об этерификации карбоновых кислот спиртами 115

CONTENTS

REVIEWS

Mizerovskiy L.N., Smirnova K.P.
Analysis of temperature dependences of argon, krypton and xenon solubility in *n*-alkanes under atmospheric pressure 3

CHEMISTRY
(inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds)

Fabinskiy P.V., Sergeev E.E., Bayukov O.A., Fedorov V.A.
Photo-chemical synthesis of iron (II) *bis*(ferrocenoyl)acetonate.....16
Badikova A.D., Musina A.M., Kudasheva F.Kh., Khaiyrullina R.N., Gimaev R.N.
Regulation of physical-chemical properties of oligo-esters obtained on base of production waste of terephthalic acid 18
Smirnova E.V., Kurganova E.A., Rumyantseva Yu.B., Koshel G.N.
Oxidation of isopropylbenzene in presence of *N*-hydroxyphthalimid 21
Medvedeva A.Yu., Atroshchenko Yu.M., Shakhkel'dyan I.V., Yakunina I.E., Shumskiy A.N., Kobrakov K.I.
Synthesis and structure of new derivatives of 11-*R*-1,9-dinitro-13-(2-oxopropyl)-6,11-diazatricyclo-[7.3.1.$0^{2,7}$]trideca-2,4,6-triene-8-ones. 24
Misin V.M., Sazhina N.N., Korotkova E.I., Dorozhko E.V., Voronova O.A., Korotkova T.A.
Comparative analysis of content of antioxidants and their activity in saps of some medicinal plants 28
Chausov F.F.
Effect of adsorbed impurities on crystal growth of low-soluble salts from strong supersaturated solutions 32
Kasumova N.M.
Research of thermodynamic regularities of catalytic process of sulfurs dioxide reduction 38
Sobolev A.E., Lutsik V.I., Turkovskaya O.V.
Kinetics of calcium carbonate interaction with oxyethylidenediphosphonic acid solutions 42
Terskaya I.N., Naumov A.S.
Kinetics of Cu (II) reduction by sodium hypophosphite.....46
Smirnova I.V., Nemtzeva M.P., Lefyodova O.V., Lukovitsina M.K.
Estimation of degree of skeleton nickel catalyst deactivation at liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes.....51
Morozov L.N., Makhon'ko S.V., Pavlichenko P.S., Popov M.S.
Formation of catalytic properties of supported $CuO/K_2O/SiO_2$ contacts during methanol dehydrogenation 56
Petrova T.P., Starodubets E.E., Borisevich S.V., Shapnik A.M.
Electro-reduction of Bi(III)-ions in ethylenediaminetetraacetate-thiourea water solutions 59
Beletskaya V.A., Rumyantseva E.L.
Features of structure formation of colloidal silica in technogenic salts solutions 63
Gornukhina O.V., Vershinina I.A., Golubchicov O.A.
Research of surface structurally-chemical modification of polypropylene films with polyvinyl alcohol 68
Pechnikova N.L., Lyubimtsev A.V., Ageeva T.A., Syrbu S.A.
Synthesis and copolymerization of monomers based on mono-*meso*-oxyphenylporphyrin 71
Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Gasanova Kh.M., Magomedbekov N.Kh.
Dynamics of processes of homogeneous oxidation of glutathione in presence of oxygenated complexes of iron (II) with dimethylglyoxime and cytosine.....74

Tolmacheva V.Ya., Bondaletov V.G., Timoshchenko L.V., Ionova E.I.
Kinetics of interaction between 9-hydroxymethyl carbazole and alcohols 78
Egorov G.I., Makarov D.M.
Influence of pressure on excess thermodynamic characteristics of water- dimethylsulfoxide mixtures 81

CHEMICAL TECHNOLOGY
(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Ramazanov K.R., Afonin A.V., Verin D.A.
Optimization of technological process of crystallization of ammonium sulphate at processing mother liquor of acrylate productions 85
Kovalev S.V., Lazarev K.S., Selezneva M.S., Kotel'nikova I.V.
Study of osmotic permeability in aqueous solution of ferrous sulfate 89
Shurdumov G.K., Kardanova Yu.L.
Synthesis of copper tungstate in melts of systems (Li_2WO_4-Na_2WO_4) with eutectic of $CuSO_4$ 92
Kolyado A.V., Dorokhina E.V., Garkushin I.K.
Phase equilibria in system perchloromethane - *n*-octadecane 97
Korolev L.V., Bytev D.O.
Processes modeling random transfer at conditions of local non-equilibrium 100
Bolotov I.A., Zhukov P.V., Mizonov V.E., Dobrotin S.A., Zaitsev V.A.
Modeling of heat conduction in ring domain at unsteady boundary conditions 104
Belyakov A.N., Zhukov V.P.
Influence of regime and design parameters on efficiency of aerodynamic classification 108
Mostov L.A., Ermakov S.A., Ermakov A.A.
Identification of regimes of a substance mass transfer at conditions of spontaneous interfacial convection in a liquid-liquid system 111

SHORT COMMUNICATIONS

Baiyramova Z.E., Magerramov A.M., Magerramov M.N., Aliev I.A., Lyutfaliev A.G., Garazade Kh.A.
On esterification of carboxylic acids with alcohols 115

A B S T R A C T S

L.N. MIZEROVSKIY, K.P. SMIRNOVA

ANALYSIS OF TEMPERATURE DEPENDENCES OF ARGON, KRYPTON AND XENON SOLUBILITY IN *n*-ALKANES UNDER ATMOSPHERIC PRESSURE

Within the framework of the conception according of which the solubility of simple gases in liquids depends on the ratio of characteristic parameters of components (the volume of intermolecular space available for diffusion transitions of gas particles, the distribution constant between the own phase and the liquid volume (K_D), the Van der Waals volume of mole of gas particles) the available literature data on the solubility of Ar, Kr and Xe in *n*-alkanes and some isoalkanes C_8 under atmospheric pressure and different temperatures are analyzed. It is shown that K_D of these gases in alkanes does not depend on the size of their molecules and decreases with the temperature increasing. The absolute value of the solubility changes with temperature by complicated way depending on the ratio of temperature coefficients K_D, molar volume of liquid and concentration of the gas in own phase. Taking into account the author's studies published before the conclusion was made that physically clear explanation of temperature influence on inert gases solubility is not possible without usage of new concept.

Key words: argon, krypton, xenon, alkanes, solubility, temperature influence

P.V. FABINSKIY, E.E. SERGEEV, O.A. BAYUKOV, V.A. FEDOROV

PHOTO-CHEMICAL SYNTHESIS OF IRON (II) BIS(FERROCENOYL)ACETONATE

The iron (II)bis(ferrocenoyl)acetonate was obtained by the photolysis of ferrocenoylacetone in coordinating solvent. The compositions and structures of the complex obtained were proved by elemental analysis, IR, electronic, and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy.

Key words: photolysis, complex compound, element composition, IR, electronic spectrum, Mössbauer effect

A.D. BADIKOVA, A.M. MUSINA, F.KH. KUDASHEVA, R.N. KHAIYRULLINA, R.N. GIMAEV

REGULATION OF PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF OLIGO-ESTERS OBTAINED ON BASE OF PRODUCTION WASTE OF TEREPHTHALIC ACID

Optimal conditions and parameters of process of obtaining the oligo-esters with various physical and chemical parameters were determined with IR spectroscopy applying.

Key words: technical terephthalic acid water free, infrared spectroscopy, oligo-esters

E.V. SMIRNOVA, E.A. KURGANOVA, YU.B. RUMYANTSEVA, G.N. KOSHEL

OXIDATION OF ISOPROPYLBENZENE IN PRESENCE OF *N*-HYDROXYPHTHALIMID

The reaction of liquid phase oxidation of isopropylbenzene in the presence of N-hydroxyphthalimid was studied. The use of *N*-hydroxyphthalimid and its 3- and 4-methyl-substituted analogs was found to be a success to raise the oxidation rate of isopropylbenzene in 2,5 – 3 time at selectivity above 90 % (as comparing with industrial indices). That can raise the economic effectiveness of the process. The influence of by-products on oxidation process of isopropylbenzene was studied.

Key words: liquid phase oxidation, isopropylbenzene, hydroperoxide, nitrogen-containing catalyst, *N*-hydroxyphthalimid, oxidation by-products

A.Yu. MEDVEDEVA, Yu.M. ATROSHCHENKO, I.V. SHAKHKEL'DYAN, I.E. YAKUNINA, A.N. SHUMSKIY, K.I. KOBRAKOV

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NEW DERIVATIVES OF 11-*R*-1,9-DINITRO-13-(2-OXO-PROPYL)-6,11-DIAZATRICYCLO[7.3.1.0^{2,7}]TRIDECA-2,4,6-TRIENE-8-ONES

Set of 11-R-1,9-dinitro-13-(2-oxopropyl)-6,11-diaza-tricyclo[7.3.1.0^{2,7}]trideca-2,4,6-triene-8-ones was synthesized by Mannich reaction with Yanovsky adducts of 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline. The structure of the synthesized compounds was proved by 1D and 2D NMR spectroscopy.

Key words: Yanovsky adducts of 5.7-dinitro-8-hydroxyquinoline, Mannich reaction, NMR spectroscopy

V.M. MISIN, N.N. SAZHINA, E.I. KOROTKOVA, E.V. DOROZHKO, O.A. VORONOVA, T.A. KOROTKOVA

COMPARATIVE ANALYSIS OF CONTENT OF ANTIOXIDANTS AND THEIR ACTIVITY IN SAPS OF SOME MEDICINAL PLANTS

A comparative quantitative analysis of the total content of antioxidants and their activity with respect to the process of electro reduction of oxygen in saps of some medicinal plants were determined by two methods: amperometry and voltammetry. The high correlation of results was shown (r=0.96).

Key word: antioxidant activity, amperometry, voltammetry, medicinal plants

F.F. CHAUSOV

EFFECT OF ADSORBED IMPURITIES ON CRYSTAL GROWTH OF LOW-SOLUBLE SALTS FROM STRONG SUPERSATURATED SOLUTIONS

The crystal growth of low-soluble salts from highly supersaturated solutions in presence of absorbable impurities was described using the model of percolation through sites on a square two-dimensional lattice. It allows giving the quantitative estimation of surface critical coverage at which the crystallization rate decreases abruptly.

Key words: crystal growth, impurities influence, surface critical coverage, percolation model, covering critical degree

N.M. KASUMOVA

RESEARCH OF THERMODYNAMIC REGULARITIES OF CATALYTIC PROCESS OF SULFURS DIOXIDE REDUCTION

Thermodynamic calculations of the system SO_2–CH_4–N_2, SO_2–CH_4–O_2– N_2, SO_2–CH_4–H_2O–N_2, and SO_2–H_2–N_2, SO_2–H_2–O_2– N_2, SO_2–H_2–H_2O–N_2 were carried out. The calculations showed that the sulfur maximal equilibrium of 63-70% for CH_4 is reached at the temperature of 700°C and for 97–98% of H_2 at 200°C. The oxygen and water vapor presenting in initial gas phases (SO_2–CH_4 and SO_2–H_2) decrease the equilibrium sulfur yield at all temperature ranges and ratios of initial components under study.

Key words: thermodynamic calculations, pyrometallurgical plants, carbon monoxide and hydrogen, sulfur dioxide, methane

A.E. SOBOLEV, V.I. LUTSIK, O.V. TURKOVSKAYA

KINETICS OF CALCIUM CARBONATE INTERACTION WITH OXYETHYLIDENEDIPHOSPHONIC ACID SOLUTIONS

The kinetics of calcium carbonate interaction with oxyethylidenediphosphonic acid solutions was studied using the rotating disk method. The dependences of the specific rate of $CaCO_3$ dissolution on acid concentration, pH value of solution, temperature, disk rotation frequency, and duration of measurements were determined. According to the obtained kinetic model, the process is diffusion-controlled. The limiting stage is diffusion of hydrogen ions to the mineral surface.

Key words: dissolution kinetics, calcium carbonate, oxyethylidenediphosphonic acid, rotating disk method

I.N. TERSKAYA, A.S. NAUMOV

KINETICS OF Cu (II) REDUCTION BY SODIUM HYPOPHOSPHITE

The reaction of Cu^{2+} ions reduction by sodium hypophosphite was studied. On the base of kinetic and electrochemical data in comparison with the literature data a number of regularities were pointed out, namely, a reaction proceeds according to a dissociative mechanism, electron transfer proceed probably via a metal solid phase. Cu^{2+} ions reduction can be considered as a subsequent reaction and in a reaction system a significant accumulation of Cu intermediate form is observed. The size of metallic copper particles does not depend greatly upon the nature of a reducing agent. Probably, a reducing agent influences to a greater degree upon the step nucleus growth of a metallic phase rather than a stape of crystals growth.

Key words: kinetics, hypophosphite, reduction, copper salts, catalyst, dissociative mechanism, electron transfer through, effect of reducing agent nature, rate constant, activation energy, size of metallic phase particles.

I.V. SMIRNOVA, M.P. NEMTZEVA, O.V. LEFYODOVA, M.K. LUKOVITSINA

ESTIMATION OF DEGREE OF SKELETON NICKEL CATALYST DEACTIVATION AT LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF SUBSTITUTED NITROBENZENES

The influence of skeleton nickel catalyst amount on the hydrogenation rate of substituted nitrobenzenes was studied. The main reason of the reaction rate decrease under low catalyst content was established to be the high oxibility ability of the nitrogroup. The estimation methodology of degree of skeleton nickel catalyst deactivation at liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes was proposed.

Key words: deactivation, skeleton nickel catalyst, substituted nitrobenzenes, liquid-phase hydrogenation

L.N. MOROZOV, S.V. MAKHON'KO, P.S. PAVLICHENKO, M.S. POPOV

FORMATION OF CATALYTIC PROPERTIES OF SUPPORTED $CuO/K_2O/SiO_2$ CONTACTS DURING METHANOL DEHYDROGENATION

Catalytic properties of supported copper-containing $CuO/K_2O/SiO_2$ contacts in the reaction of methanol dehydrogenation were examined. The process of achievement of stationary operation condition with the catalyst was shown to be rather long and accompanied by change in its selectivity from methylformiate to formaldehyde.The results obtained were interpreted in terms of the changes in the surface of the catalyst copper component under reduction and the formation of carbon surface species with the participation of potassium oxide.

Key words: methanol, formaldehyde, methylformiate, heterogeneous catalysis

T.P. PETROVA, E.E. STARODUBETS, S.V. BORISEVICH, A.M. SHAPNIK

ELECTRO-REDUCTION OF Bi(III)-IONS IN ETHYLENEDIAMINETETRAACETATE-THIOUREA WATER SOLUTIONS

The electroreduction of bismuth(III) ions in ethylenediaminetetraacetate-thiourea water solutions was investigated by linear voltammetry at stationary bismuth electrode. The conditions of formation of mixed ligand complexes were found. The electrochemically active $[BiEdtaThio]^-$ complex was established to discharge more rapidly as comparing with the $[BiEdta]^-$ complex. The obtained results were discussed in terms of modern quantum mechanical theory of outersphere electron transfer in polar solvents using DFT calculations.

Key words: voltammetry, electro-reduction, bismuth, complexes, thiourea, ethylenediaminetetraacetate-ions, DFT calculations

V.A. BELETSKAYA, E.L. RUMYANTSEVA

FEATURES OF STRUCTURE FORMATION OF COLLOIDAL SILICA IN TECHNOGENIC SALTS SOLUTIONS

The decomposition of highly basic steelmaking slags with acids was shown to accompanied by complex colloid-chemical processes involving colloidal silica isolation, neutralization coagulation cations of technogenic solution to form the corresponding hydrosilicates, their hydrolysis and gel formation. The comparative analysis of the pecularities of structure formation of colloidal silica in the technogenic saline solutions was carried out.

Key words: sol of silicic acid, structure formation, neutralization coagulation, viscosity, gel

O.V. GORNUKHINA, I.A. VERSHININA, O.A. GOLUBCHICOV

RESEARCH OF SURFACE STRUCTURALLY-CHEMICAL MODIFICATION OF POLYPROPYLENE FILMS WITH POLYVINYL ALCOHOL

The experimental data showing the opportunity of structurally-chemical modification of a surface of polypropylene materials with polyvinyl alcohol are presented. The grafting of polyvinyl alcohol on a surface of polypropylene was carried out by polymeranalogous transformations. Optimum conditions of chemical modification of polypropylene by polyvinyl alcohol were established. Also, the superficially grafted polyvinyl alcohol was shown can act as an anchor group for immobilization chemically and biologically active substances.

Key words: polypropylene, structurally-chemical modification, polymer surface, surface modification, polyvinyl alcohol

N.L. PECHNIKOVA, A.V. LYUBIMTSEV, T.A. AGEEVA, S.A. SYRBU

SYNTHESIS AND COPOLYMERIZATION OF MONOMERS BASED ON MONO-*MESO*-OXYPHENYLPORPHYRIN

Tetrapyrrole macroheterocyclic compounds were obtained by an alkylation of allyl bromide and acylation by chlorides of acrylic and pentenoic acids of mono-*meso*-oxyphenylporphyrin. These compounds have the vinyl group in the phenyl ring of macroheterocycle and can serve as monomers for copolymerization with other conventional vinyl monomers.

Key words: porphyrin, alkylation, acylation, copolymerization, monomers

U.G. MAGOMEDBEKOV, U.G. GASANGADZHIEVA, Kh.M. GASANOVA, N.Kh. MAGOMEDBEKOV

DYNAMICS OF PROCESSES OF HOMOGENEOUS OXIDATION OF GLUTATHIONE IN PRESENCE OF OXYGENATED COMPLEXES OF IRON (II) WITH DIMETHYLGLYOXIME AND CYTOSINE

The results of evaluation of dynamic characteristics of process of homogeneous oxidation of glutathione in the presence of oxygenated complexes of iron (II) with dimethylglyoxime and cytosine are represented. On the basis of the analysis of time rows by the methods of discrete Fourier transformation reconstruction of the dynamics on temporal sequences, calculation of characteristic Lyapunov indicators and Kolmogorov-Sinai entropy it was obtained that dissipative structures appear in the form of realization of dynamic chaos of spatiotemporal nature in the system under study. It was pointed out, that considered approaches of the description of dynamics on the basis of the analysis of time series can be applied successfully with respect to the oscillatory processes of any nature.

Key words: glutathione, oxidation, dynamics, dissipative structures, dimension of phase spase and attractor, Lyapunov's indicators, Kolmogorov-Sinai entropy

V.Ya. TOLMACHEVA, V.G. BONDALETOV, L.V. TIMOSHCHENKO, E.I. IONOVA

KINETICS OF INTERACTION BETWEEN 9-HYDROXYMETHYL CARBAZOLE AND ALCOHOLS

Kinetics of the interaction between the 9-hydroxymethyl carbazole (9-HMC) and alcohols was studied. The formation of 9-(alkoxymethyl) carbazole was established to occur only at excess of alcohols in the presence of acid catalyst. The reactivity of 9-HMC with respect to various alcohols was determined by comparing the rate constants of pseudo-first order and equilibrium constants. The influence of relative acidity of alcohols and different substituents in the carbazole nucleus on the rate of interaction of 9-HMC with alcohols was studied.

Key words: alkoxymethylcarbazoles, alcohols, kinetics, reactivity

G.I. EGOROV, D.M. MAKAROV

INFLUENCE OF PRESSURE ON EXCESS THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF WATER- DIMETHYLSULFOXIDE MIXTURES

Excess molar volumes V_m^E, changes in the excess molar thermodynamic characteristics such as Gibbs energy $\Delta_{P_o \to P} G_m^E$, entropy $\Delta_{P_o \to P} S_m^E$ and enthalpy $\Delta_{P_o \to P} H_m^E$ of water - dimethylsulfoxide mixture were calculated in the temperature range of 298.15-323.15 K and pressure range of 0.1-100 MPa. It was revealed that values of V_m^E are negative for all mixture compositions and for all range of pressure and temperature. Composition dependences of $\Delta_{P_o \to P} G_m^E$, $\Delta_{P_o \to P} S_m^E$ and $\Delta_{P_o \to P} H_m^E$ are characterized by the presence of extremes. The endothermic maximum is observed on the composition dependence of $\Delta_{P_o \to P} H_m^E$ in the range of small amounts of dimethylsulfoxide. Entropy change at these DMSO concentrations shows the lowering pressure effect in the process of system ordering.

Key words: water, dimethylsulfoxide, mixture of nonelectrolytes, influence of pressure, excess thermodynamic characteristics

K.R. RAMAZANOV, A.V. AFONIN, D.A. VERIN

OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL PROCESS OF CRYSTALLIZATION OF AMMONIUM SULPHATE AT PROCESSING MOTHER LIQUOR OF ACRYLATE PRODUCTIONS

The physicochemical foundations of the crystallization process of ammonium sulphate from aqueous liquids, purified mother liquors of methylmethacrylate production, and organic impurity-contaminated mother liquors were analyzed. The estimation of some controllable technological parameters (pH, temperature, pressure, mother liquor composition, the presence of organic impurities) on the crystallization process of ammonium sulphate was carried out.

Key words: ammonium sulphate, crystallization, mother liquor of methylmethacrylate production

S.V. KOVALEV, K.S. LAZAREV, M.S. SELEZNEVA, I.V. KOTEL'NIKOVA

STUDY OF OSMOTIC PERMEABILITY IN AQUEOUS SOLUTION OF FERROUS SULFATE

In this study developed a method and system for experimental studies of osmotic permeability of the membrane apparatus with a flat channel in the flow mode, depending on the concentration and temperature of the solution.

Key words: membrane, осмоs, permeability

G.K. SHURDUMOV, Yu.L. KARDANOVA

SYNTHESIS OF COPPER TUNGSTATE IN MELTS OF SYSTEMS (Li_2WO_4-Na_2WO_4) WITH EUTECTIC OF $CuSO_4$

In the given work the experimental data on development of rational method of copper tungstate production, its synthesis and identification in melt of systems eutectic (Li_2WO_4-Na_2WO_4) -$CuSO_4$ are presented.

Key words: synthesis, copper tungstate, thermal analysis, melting diagram

A.V. KOLYADO, E.V. DOROKHINA, I.K. GARKUSHIN

PHASE EQUILIBRIA IN SYSTEM PERCHLOROMETHANE-N-OCTADECANE

The results of phase equilibria study in a binary system perchloromethane - *n*-octadecane are presented. For this sysntem the parameters of point of non-variant equilibrium were determined. A comparison calculated on Schroder - Le-Shatele's method and experimentally found composition of eutectic has shown, that the relative deviation on a content of perchloromethane doesn't exceed 1.22 percents. It indicates that the system perchloromethane - n-octadecane is close to the ideal one.

Key words: n-octadecane, perchloromethane, eutectic, phase equilibria, refraction index

L.V. KOROLEV, D.O. BYTEV

PROCESSES MODELING RANDOM TRANSFER AT CONDITIONS OF LOCAL NON-EQUILIBRIUM

A continuous random jumps model taking into account the local nonequilibrium is proposed to describe the stochastic tranfer processes. The influence of form of distributions specifying the time and space parameters of single jump on macroscopic behaviour of process was investigated.

Key words: random transfer, nonequilibrium, diffusion

I.A. BOLOTOV, P.V. ZHUKOV, V.E. MIZONOV, S.A. DOBROTIN, V.A. ZAITSEV

MODELING OF HEAT CONDUCTION IN RING DOMAIN AT UNSTEADY BOUNDARY CONDITIONS

A cell mathematical model of temperature evolution in a ring domain at unsteady boundary conditions was proposed. The model can be used to describe unsteady temperature field in a roller with a local heat source running over its periphery. Computational examples demonstrating workability of the model and influence of process parameters on the temperature field are presented.

Key words: cell model, heat conduction, unsteady boundary conditions, state vector, transition matrix

A.N. BELYAKOV, V. P. ZHUKOV

INFLUENCE OF REGIME AND DESIGN PARAMETERS ON EFFICIENCY OF AERODYNAMIC CLASSIFICATION

A mathematical model of aerodynamic classification of powders in a gravity classifier, considering the influence of regime and design parameters on the efficiency of classification was developed on the base of the Boltzmann equation. Some results of numerical research of aerodynamic classification are presented

Key words: gravity classification, mathematical model, Boltzmann equation

L.A. MOSTOV, S.A. ERMAKOV, A.A. ERMAKOV

IDENTIFICATION OF REGIMES OF A SUBSTANCE MASS TRANSFER AT CONDITIONS OF SPONTANEOUS INTERFACIAL CONVECTION IN A LIQUID-LIQUID SYSTEM

Regimes of mass transfer through a plane interface were identified in a liquid-liquid system. The mass transfer is represented as a sum of two processes running simultaneously. The first process proceeds on the diffused-convection mechanism. The second process proceeds on the mechanism of spontaneous interfacial convection. The identification of regimes of mass transfer was shown using experimental data of influence of coercive convection on the mass transfer of butyric acid from benzene to aqueous solution of sodium hydroxide.

Key words: spontaneous interfacial convection, mass transfer, Monte-Carlo method

Z.E. BAIYRAMOVA, A.M. MAGERRAMOV, M.N. MAGERRAMOV, I.A. ALIEV, A.G. LYUTFALIEV, Kh.A. GARAZADE

ON ESTERIFICATION OF CARBOXYLIC ACIDS WITH ALCOHOLS

The opportunity of obtaining ethers with high enough yieds with the esterification of carboxylic acids with alcohols in the presence and absence of the catalyst without a release of formed water was established.

Key words: carboxylic acids, alcohols, esterification, oil acids, sulfuric acid

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1.Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

4. Обзорные статьи.

5. Краткие сообщения.

6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5.** Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы **(не более 4, ширина - 8,4 см)** и рисунки **(ширина – 8 см)**, число которых - не более 4**,** включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ 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 ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см,** при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту** MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин (**а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**