

УДК 547.852

Т.А. Бобова, А.В. Колобов, М.С. Черкалин, К.Л. Овчинников, С.С. Рожков

СОПРЯЖЕННОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ К ПРОИЗВОДНЫМ МАЛЕИНОВОЙ И ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТ

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

Получены новые вицинальные дикарбоновые кислоты реакцией Михаэля, в которой в качестве нуклеофильных агентов использовались соединения ряда пиридазина и фталазина, а акцепторами Михаэля служили производные малеиновой и итаконовой кислот.

Ключевые слова: производные фталазина, производные пиридазина, янтарная кислота, итаконовая кислота, реакция Михаэля

Производные вицинальных дикарбоновых кислот, содержащие фталазиновые и пиридазиновые фрагменты, являются ценными реагентами в медицинской и полимерной химии [1-4]. В этой связи разработка путей синтеза новых производных, включающих в свою структуру указанные фрагменты, является актуальной задачей. В продолжение работ по функционализации производных фталазина и пиридазина [5, 6], они были использованы в качестве нуклеофильных агентов в реакции Михаэля. Акцепторами Михаэля служили производные малеиновой и итаконовой кислот.

Исходные метилпиридазины **1a**, **1b** получали взаимодействием соответствующих кетокислот с гидразингидратом в спиртовом растворе с последующим дегидрированием образующегося субстрата под действием брома [7]. 2Н-Фталазин-1-он **4a** получали исходя из γ -кетокислоты – продукта окислительного расщепления нафталина [8]. Фталазин-1,4(2Н,3Н)-дион **4b** синтезировали обработкой продукта конденсации фталевого ангидрида и уксусной кислоты гидразингидратом [9].

Ранее, в работе [10], сообщалось о проведении реакции алкилирования NH-кислот, содержащих имидазольные фрагменты, соединениями с активированными кратными связями путем длительного нагревания исходных компонентов в среде подходящего растворителя. Применение аналогичной методики для субстратов, содержащих пиридазиновые и фталазиновые фрагменты, только в случае итаконовой кислоты привело к образованию кислоты **3b** с низким выходом, в остальных случаях попытки не увенчались успехом.

Этот факт, вероятно, объясняется слабой нуклеофильностью используемых нами NH-кислот. Однако проведение реакции с использованием гидроксида натрия в качестве депротонирующего агента позволяет получить целевые структуры (**2a-b**, **5a-b**).

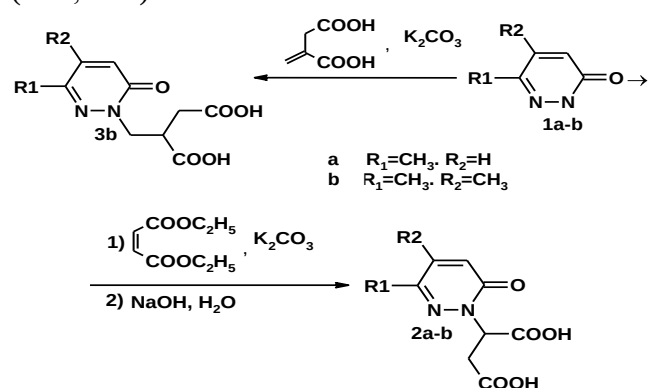


Схема 1
Scheme 1

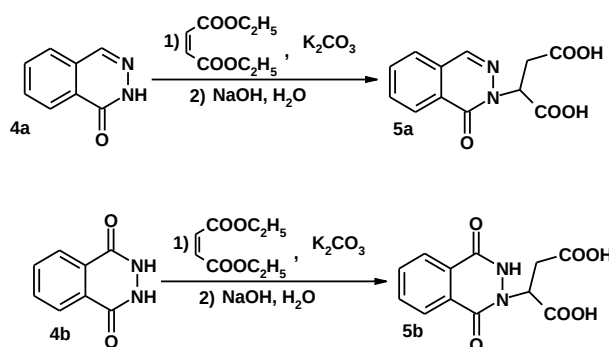


Схема 2
Scheme 2

При использовании диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМ) реакция проводилась при 90 °С. Увеличение температуры реакции приводит к осмолению и существенному снижению выхода продукта. Полученные эфиры гетарилянтарных кислот без выделения подвергали гидролизу действием раствора гидроксида натрия.

Таблица

Взаимодействие производных пиридазина и фталазина с диэтилмалеатом (ДЭМ: K₂CO₃(1:1,4), NaOH, H₂O, 100 °С)

Table. Interaction of pyridazine and phthalazine derivatives with maleic acid ethyl ester (diethyl maleate: K₂CO₃(1:1,4), NaOH, H₂O, 100 °С)

Исходные соединения	Время реакции, ч	Выход, %	Продукт
1a	5,5	51	2a
1b	5,5	60	2b
4a	5,5	45	5a
4b	5	82	5b

Для выделения целевых гетарилянтарных кислот **2a-b**, **5a-b** подкисленный раствор (pH 3-5) реакционной смеси выдерживали в течение 1,5 ч при 50 °С. Было установлено, что в отсутствие этой процедуры выпавший осадок реакции содержит значительное количество моно-соли соответствующей кислоты, процесс протекает аналогично в соответствии со схемой 3.

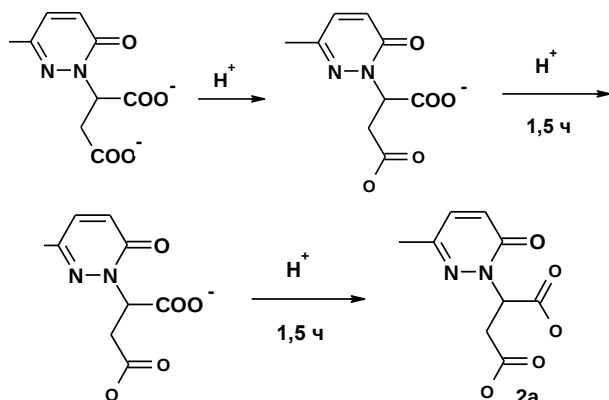


Схема 3
Scheme 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ¹H ЯМР 5% растворов анализируемых соединений в DMSO-d₆ с внутренним стандартом ТМС записывали на приборе "Bruker MSL-300". Ниже приводятся общие методики синтеза продуктов алкилирования фталазинов и характеристики отдельных соединений.

Инфракрасные спектры снимались на Фурье-спектрометре Perkin-Elmer «Spectrum RX-1». Кристаллические вещества анализировались в виде суспензии в вазелиновом масле.

Спектры электронной ионизации записывали на приборе GC/MS Perkin-Elmer «Clarus 500». Масс-спектрометр – квадрупольный, энергия ионизации 70 эВ, температура источника ионизации 180 °С, частота сканирования – 5 с⁻¹, диапазон масс – 30 - 500 Да. Калибровка масс-спектрометра проводилась по перфтортрибутиламину.

Колонка газового хроматографа – капиллярная Elite 5MS, длина 30 метров, диаметр 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм.

Общая методика получения кислот (2a-b, 5a-b). Смесь 0,085 моль NH-кислот **1 a-b**, **4 a-b**, 0,12 моль диэтилмалеата и 0,11 моль карбоната калия в 30 мл ДМФА выдерживали при 90 °С в течение 3 ч. Охлаждали, добавляли 0,255 моль гидроксида натрия в 120 мл воды, выдерживали реакционную смесь при температуре 100 °С в течение 1,5 ч. Охлаждали, высаждали в 20%-ный раствор соляной кислоты, фильтровали.

2-(3-метил-6-оксопиридазин-1(6H)-ил)-бутандионовая кислота 2a (R₁= CH₃, R₂=H). ЯМР ¹H: 2.82 (м, 1H); 3.41 (м, 1H); 5.52 (т, 2H, J=5.7 Гц); 6.63 (с, 2H); 6.84 (д, 1H, J=4.3 Гц); 7.31 (д, 1H, J=5.5 Гц); 12.81 (с, 2H). ИК, см⁻¹: 2468 (OH), 1641, 1722 (C=O), 1185 (C-O). MS: m/z = 254 (M⁺), 222 (34), 195 (37), 163 (75), 110 (83), 85 (100), 59 (20), 53 (72). Найдено: C- 47,64%, H- 4,15%, N- 12,05 %, C₉H₁₀N₂O₅. Вычислено: C- 47,79%, H- 4,15%, N- 12,05%. T_{пл.} 193-195 °С. Выход 51%.

2-(3,4-диметил-6-оксопиридазин-1(6H)-ил)-бутандионовая кислота 2b (R₁= CH₃, R₂=CH₃). ЯМР ¹H, 2.12 (с, 3H); 2.17 (с, 3H); 5.48 (т, 2H, J=5.7 Гц); 6.63 (1H, с); 7.31 (д, 1H, J=5.5 Гц); 12.85 (с, 2H). ИК см⁻¹: 2580 (OH), 1658, 1718 (C=O), 1144 (C-O). MS: m/z = 268 (M⁺), 200 (56), 145 (45), 123 (38), 95 (34), 68 (72). Найдено: C- 49,08%, H- 4,71%, N- 11,98%, C₁₀H₁₂N₂O₅. Вычислено: C- 50,00%, H- 5,04%, N- 11,66%. T_{пл.} 176-178 °С. Выход 60%.

2-(1-оксофталазин-2(1H)-ил)-бутандионовая кислота 5a. ЯМР ¹H, δ м.д.: 2.89 (м, 1H); 3.35 (м, 1H); 5.52 (т, 1H, J=5.7 Гц); 7.86 (м, 1H), 7.88 (д, 2H, J=3.6 Гц); 8.28 (д, 1H, J=7.8 Гц); 8.43 (с, 1H); 12.81 (с, 2H). ИК спектр, см⁻¹: 2676 (OH), 1627, 1732 (C=O), 1589 (Ar), 1197 (C-O). MS: m/z = 254 (M⁺), 222 (34), 195 (37), 163 (75), 110 (83), 85 (100), 59 (20) 53 (72). Найдено: C- 54,69%, H- 3,57%, N- 10,35%, C₁₂H₁₀N₂O₅. Вычислено: C- 54,97%, H- 3,84%, N- 10,68%. T_{пл.} 181-183 °С. Выход 45%.

2-[1,4-диоксо-3,4-дигидрофталазин-2(1H)-ил)-бутановая кислота 5b. ЯМР ¹H, δ м.д.: 2.75 (м, 1H); 3.38 (м, 1H); 5.73 (д, 1H, J=4.8 Гц); 7.86 (м, 1H), 7.88 (д, 2H, J=3.6 Гц); 8.28 (д, 1H, J=7.8 Гц); 11.61 (с, 1H); 12.58 (с, 2H). ИК см⁻¹: 2446

(ОН), 1640, 1727 (C=O), 1250 (C-O), 1582 (Ar). Найдено: С- 50,90%, Н- 3,42%, N- 9,58%, C₁₂H₁₀N₂O₆. Вычислено: С- 51,81%, Н- 3,62%, N- 10,07%. Т_{пл.} 173-175 °С. Выход 82%.

Методика получения 2-(3,4-диметил-6-оксо-6Н-пиридазин-1-илметил)-янтарной кислоты 3b. К раствору 0,5 г (0,004 моль) 5,6-диметилпиридазин-2-она в 4 мл ДМФА прибавляли 0,57 г (0,0044 моль) итаконовой кислоты. Реакционную смесь выдерживали при температуре 90 °С в течение 7 ч. Охлаждали, высаждали в 20 мл воды. Выход 0,23 г (23 %). ЯМР ¹H, δ м.д.: 2.12 (с, 3H); 2.17 (с, 3H); 4.31 (т, 2H, J=5.7 Гц); 5.48 (т, 2H, J=5.7 Гц); 6.63 (1H, с); 7.31 (д, 1H, J=5.5 Гц); 12.85 (с, 2H). ИК см⁻¹: 2580 (ОН), 1658, 1718 (C=O), 1144 (C-O). Т_{пл.} 190-193 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dogruer D., Kupeli E., Yesilada E., Sahin F. // Arch. Pharm. 2004. V. 337. N 6. P. 303-310.
2. Yokota R. // Journal of Network Polymer. 2006. V. 27. N 4. P. 221-231.
3. Stenzenberger H. // British Polymer Journal. 1988. V. 20. N 5. P. 383-396
4. Cooper K., Scopelianos A. // Polymers for Biomedical Applications. 2008. V. 977. N 5. P. 51-77.
5. Колобов А.В., Овчинников К.Л., Данилова А.С., Кованов Е.Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 3. С. 24; Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L., Danilova A.S., Kofanov E.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 3. P. 24 (in Russian).
6. Колобов А.В., Черкалин М.С., Шетнев А.А., Плахтинский В.В., Бобова Т.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 41; Kolobov A.V., Cherkalin M.S., Shetnev A.A., Plakhtinskiy V.V., Bobova T.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 11. P. 41 (in Russian).
7. Qingchang M., Manfred H. // Synlett. 1990. V 3. P. 148-150.
8. Рубцов М.В. Синтетические химико-фармацевтические препараты. М.: Медицина. 1971. 328 с.; Rubtsov M.V. Synthetic chemical-pharmaceutical medicines. M.: Meditsyna. 1971. 328 p. (in Russian).
9. Ошкая В.П. Ангидридная конденсация. Рига: Зинатне. 1973. 205 с.; Oshkaya V.P. Anhydride condensation. Riga: Zinatne. 1973. 205 p. (in Russian).
10. Zaderenko P., Gil M.S., Ballesteros P. // J. Org. Chem.. 1994. V. 59. N 21 p. 6268-6273.

Кафедра органической химии

УДК 547. 768.1:547.259.1.054

У.А. Гасанова

СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ, ИМЕЮЩЕГО 36-ЧЛЕННУЮ ПОЛОСТЬ С ДВУМЯ КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

(Азербайджанская государственная нефтяная академия)
e-mail: ulviyya3@rambler.ru

На основе 1,2-дибромэтана, 1,4-дибром-транс-2-бутена, о-фталевой кислоты осуществлен синтез макроциклического соединения, имеющего 36-членную полость, содержащего сложноэфирные группы и кратные связи в макрогетероцикле

Ключевые слова: макроцикл, краун-эфир, ионофор, рецептор, конформация

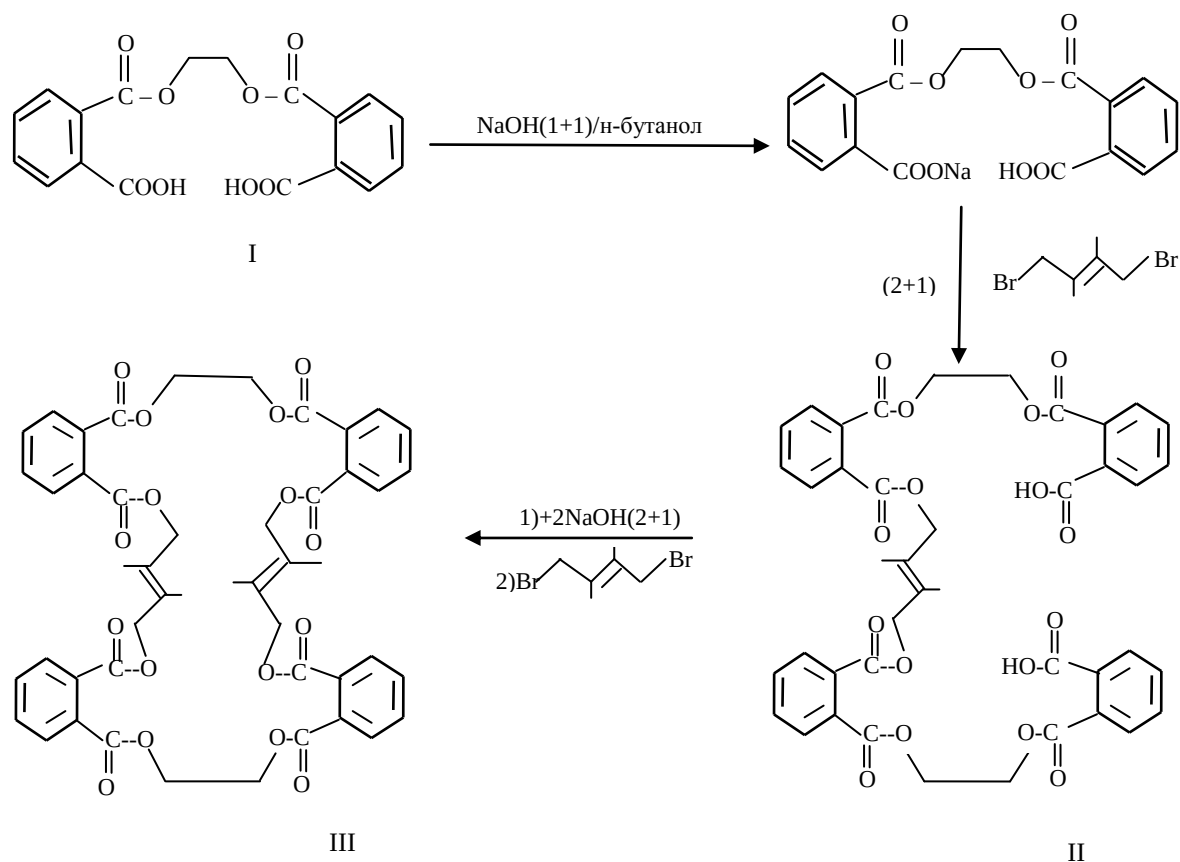
Соединения с несколькими кратными связями у макроциклического кольца имеют как теоретическое, так и практическое значение, например, благодаря включению субстрата в макроциклическую полость за счет невалентных связей, подобные рецепторы образуют клатратные соединения с ними [1, 2]. Селективность и эффективность связывания ионов макрогетероциклической

полостью могут быть определены различными специфическими гетероатомными фрагментами, создающими структурные и стерические барьеры в полиэфирном кольце [3, 4]. Замечательным является тот факт, что подобные специфические фрагменты, в зависимости от их структуры, становятся светочувствительными, электрочувствительными и рН-чувствительными. Введение по-

добных фрагментов в макрогетероциклическое кольцо позволяет стимулировать и регулировать ион-транспортные свойства целого ионофора [5].

Введение алкильных радикалов и функциональных групп в макроциклическое кольцо краун-соединений может сильно менять конформацию полости полиэфирного кольца. Благодаря этому, отмеченные соединения могут стать высокочувствительными и эффективными ионофорами, имеющими перспективу для их использования, в т.ч. с целью ионного транспорта, для разделения геометрических и оптических изомеров. Подобные макроциклические ионофоры, имеющие нанометровые размеры полости, представляют также интерес для получения нанокомпозитов и нанокатализаторов. Благодаря наличию двух

кратных связей, они также имеют перспективу для создания стабилизаторов наночастиц металлов [6, 7]. С целью расширения подобных исследований в данной статье изучена реакция синтеза нового макроциклического соединения, имеющего 36-членную полость. Получение макрогетероциклов с чередованием $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ и *транс*-2-бутеновых фрагментов могут способствовать регулированию конформации и конфигурации их полости. В связи с этим проводили синтез макрогетероциклов на основе *о*-фталевой кислоты, имеющих 36-членную полость, состоящую из двух *транс*-2-бутеновых фрагментов. Синтез такого типа краун-соединения III осуществлен нами, исходя из синтетического блока I и *транс*-1,4-дибромбутена-2 по схеме:



Блочное соединение I превращается в моносодиевую соль путем нейтрализации в *n*-бутаноле либо щелочью, либо этилатом натрия. Затем полученная моносодиевая соль, реагируя в *n*-бутанольном растворе при кипячении с *транс*-1,4-дибромбутеном-2, образует синтетическое блочное соединение II с выходом 34%. Строение этого соединения установлено на основании данных элементного анализа и изучением ИК спектра. В ИК спектре обнаружены интенсивные полосы поглощений при 1635 см^{-1} и 1720 см^{-1} , соответствующие кратным связям в цепи и сложноэфирным фрагментам соответственно. Полоса поглощений

при 1701 см^{-1} соответствует карбоксильным группам, связанным с ароматическим ядром. По результатам титрования стандартным $0,05\text{ М}$ раствором щелочи установлена молекулярная масса этого соединения, составляющая 792.

В ИК спектре соединения III имеются полосы поглощений при 1638 см^{-1} и 1721 см^{-1} , характеризующие наличие кратных связей в макрогетероцикле и сложноэфирного фрагмента. При гидролизе отмеченного макроциклического соединения в щелочной среде образуется смесь соли *о*-фталевой кислоты, *транс*-1,4-бутендиола и этиленгликоля.

Из реакционной смеси отмеченные вещества выделили экстракцией эфиром при различных значениях pH. При экстракции реакционной смеси при pH 10 выделен *транс*-1,4-бутендиол. При подкислении реакционной смеси до pH 4 выпадали кристаллы *о*-фталевой кислоты, после осушки в остатке методом ГЖХ определили наличие этиленгликоля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрометрах Specord M80 в области 4000–400 см⁻¹ для образцов в таблетках KBr.

1,2-ди-(2-карбокси-бензоилокси)этан (I). К раствору 16,6 г (0,1 моль) фталевой кислоты в 100 мл бутанола прибавляли при перемешивании 4,0 г (0,1 моль) гидроксида натрия. После растворения щелочи прикапывали 9,4 г (0,05 моль) дибромэтана. Реакционную смесь перемешивали в течение 20 часов при 70°C, затем охлаждали до комнатной температуры, продукт реакции, выпавший в осадок, перекристаллизовывали из *н*-октана. Выход 22 г (60%), белые кристаллы, т.пл. 228–230°C.

Найдено, %: C 60,31; H 3,93, C₁₈H₁₄O₈. Вычислено, %: C 60,33; H 3,93.

Получение блочного вещества (II) (5,8, 13,18,23,26-гексаокса-4,9,12,19,22,27-гексаоксо-2,3,10,11,20,21,28,29-тетрабензо-15-*транс*-ен-1,30-дикарбоновая кислота). Раствор 71,6 г (0,2 моль) бис-кислоты I в 200 мл бутанола при перемешивании прибавляли к 8 г (0,2 моль) гидроксида натрия. После растворения щелочи прикапывали раствор 21,4 г (0,1 моль) 1,4-дибром-*транс*-2-бутена, растворенного в 50 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 20 часов при температуре 78°C, половину объема бутанола удалили в вакууме, затем раствор охладили до комнатной температуры. Продукт реакции – выпавшие в осадок кристаллы перекристаллизовывали из *н*-октана. Выход 34%, белые кристаллы, т.пл. 127°C.

Найдено, %: C 61,91; H 4,42, C₄₀H₃₂O₁₆. Вычислено, %: C 62,5; H 4,17. Молекулярная масса полученного соединения установлена титрованием стандартным раствором щелочи. Вычисленная молекулярная масса – 768, найденная молекулярная масса – 766,8. При омылении бис-кислоты I получены: *о*-фталевая кислота и этиленгликоль.

Замыкание блочного вещества (II) в макроциклическое соединение III (2,3,12,13,20, 21,30,31-тетрабензо-5,10,15,18,23,28,33,36-окса-1,4,11,14,19,22,29,32-октаоксо-7,25-*транс*-диен-циклотриантагексан). К раствору 76,8 г (0,1 моль) блочного соединения II в 200 мл бутанола

при перемешивании прибавляли 8 г (0,2 моль) гидроксида натрия. После растворения щелочи прикапывали раствор 21,4 г (0,1 моль) 1,4-дибром-*транс*-2-бутена, растворенного в 50 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 25 ч при температуре кипения бутанола, половину объема этанола удалили в вакууме, затем раствор охладили до -8°C. Продукт реакции – выпавшие в осадок при стоянии ватообразные кристаллы, перекристаллизовывали из *н*-октана. Выход 8,9 г (11%), белые кристаллы, т.пл. 42°C.

Найдено, %: C 64,25; H 3,12, C₄₄H₂₄O₁₆. Вычислено, %: C 64,35; H 2,97. При гидролизе полученного соединения III в водно-этанольном растворе в присутствии щелочи получены: *о*-фталевая кислота, *транс*-1,4-диол-2-бутен и этиленгликоль. В процессе гидролиза *о*-фталевая кислота осаждается в виде белых кристаллов после подкисления охлажденной реакционной смеси.

Транс-1,4-диол-2-бутен выделен из гидролизата методом колоночной хроматографии, адсорбент – окись алюминия II степени активности, элюент – этанол. Из гидролизата взяли образец, который осушали над сульфатом натрия и затем цеолитом типа 3A. После осушки в безводном остатке методом ГЖХ определили этиленгликоль.

ВЫВОДЫ

Макроциклическое соединение III со сложноэфирными фрагментами и кратными связями в кольце, обладающее способностью удерживать субстрат в своей полости путем невалентных связей представляет практический интерес. Селективность и эффективность связывания ионов макрогетероциклической полостью определяются различными специфическими гетероатомными фрагментами, такими как сложно-эфирные фрагменты, кратные связи. Введение кратных связей, создающих структурные и стерические барьеры в полиэфирном кольце, позволяет получать макрогетероциклические соединения с заданными размерами полостей макроциклов, атомы кислорода сложноэфирных фрагментов создают дополнительные условия для селективного связывания ионов.

Благодаря включению субстрата в полость макрогетероцикла III за счет невалентных связей, подобные рецепторы образуют клатратные соединения с ними. Отмеченные рецепторы проявляли высокую селективность в аналитических определениях, в частности для создания ион-селективных электродов, и каталитических процессах гидрирования [8], а кроме того были использованы как стабилизаторы наночастиц металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лен Ж.М. Супрамолекулярная химия. Конференция и перспективы. Наука: Новосибирск. 1998. 251 с.;
Lehn Zh.M. Supramolecular chemistry. Conference and perspectives. Nauka: Novosibirsk. 1998. 251 p. (in Russian).
2. Караханов Э.А., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Рунов Е.А. // Рос. Хим. Журн. 2002. № 1. С. 53-59;
Karakhanov E.A., Kardasheva Yu.S., Maximov A.L., Runov E.A. // Rus. Khim. Zhurn. 2002. N 1. P. 53-59 (in Russian).
3. Абдуллаева Э.А., Гасанова У.А., Гусейнова П.Ф. // Аз. хим. журн. 2003. № 3. С. 115-117;
Abdullayeva E.A., Gasanova U.A., Guseynova P.F. // Az. Khim. Zhurn. 2003. N 3. P.115-117 (in Russian).
4. Шабанов А.Л., Гахраманова З.О., Гасанова У.А., Гасанова М.М. // ЖОХ. 2009. Т. 45. Вып.11. С. 1720-1723;
Shabanov A.L., Gakhramanova Z.O., Gasanova U.A., Gasanova M.M. // Zhurn. Org. Khimii. 2009. V. 45. N 11. P. 1720-1723 (in Russian).
5. Шабанов А.Л., Хандар А., Гасанова У.А., Гасанова М.М., Асадов Г.М. // ЖАХ. 2005. Т. 60. № 4. С. 417-419;
Shabanov A.L., Khandar A., Gasanova U.A., Gasanova M.M., Asadov G.M. // Zhurnal Anal.Khim. 2005. V. 60. N 4. P. 417-419 (in Russian).
6. Гасанова У.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып.11. С. 13-16;
Gasanova U.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 11. P.13-16 (in Russian).
7. Гасанова У.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 11-14;
Gasanova U.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 12. P. 11-14 (in Russian).
8. Шабанов А.Л., Рамазанова Е.Е., Асадов М.М., Гасанова У.А., Тагави Ф. // XX International Materials Research Congress. 14-19 August. Concu. Mexico-2011. 56 p.

НИИ Геотехнологических проблем нефти, газа и химии

УДК 547.752+547.239.2

В.С. Шарунов, Ж.В. Чиркова, С.И. Филимонов, И.Г. Абрамов, В.В. Плахтинский СИНТЕЗ 1-ГИДРОКСИ-1*H*-ИНДОЛ-5,6-ДИКАРБОНИТРИЛОВ НА ОСНОВЕ 4-МЕТИЛ-5-НИТРОФТАЛОНИТРИЛА

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: filimonovsi@ystu.ru, abramovig@ystu.ru

*Синтезированы новые 1-гидрокси-2*R*-1*H*-индол-5,6-дикарбонитрилы на основе 4-метил-5-нитрофталонитрила.*

Ключевые слова: 4-метил-5-нитрофталонитрил, 4-*R*-этенил-5-нитрофталонитрил, восстановительная циклизация, 1-гидрокси-1*H*-индол-5,6-дикарбонитрил

Интерес к синтезу *N*-гидроксииндольного цикла определяется его ролью в биохимии [1, 2]. В последнее время одним из основных методов получения индолов является восстановительная циклизация производных 1-нитро-2-винилбензолов [3-4], протекающая, как правило, с использованием различных каталитических систем на основе палладия [5-7]. Также из химической литературы известно, что *N*-гидроксииндолы образуются в качестве побочных продуктов при восстановлении *орто*-нитростирилбензолов [8-10]. А по синтезу индол-5,6-дикарбонитрилов опубликовано лишь две статьи [11, 12].

В нашей работе обсуждается двухстадийный синтез неописанных в литературе 1-гидрокси-

1*H*-индол-5,6-дикарбонитрилов, перспективных для получения биологически активных соединений.

На первой стадии в качестве исходного субстрата нами был использован 4-метил-5-нитрофталонитрил **1** [13], при конденсации которого с диметилацеталем диметилформамида **2a** или ароматическими альдегидами **2 (b, c)** происходило образование 4-*R*-этенил-5-нитрофталонитрилов или 4-аминоэтенил-5-нитрофталонитрилов **3 (a-c)** с выходами 77-86 %.

На второй стадии синтезированные промежуточные соединения **3 (a-c)** обрабатывали двухвалентным оловом в спиртовом растворе соляной кислоты. Выбор восстановителя обусловлен

способностью SnCl_2 селективно восстанавливать нитрогруппу в субстрате, не затрагивая при этом цианогрупп [14]. При восстановлении в этих условиях 4-[(*E*)-2-(диметиламино)этинил]-5-нитрофтalonитрила **3a** по реакции Бачо – Лимгрубера [14] с высоким выходом происходило образование 1-гидрокси-1*H*-индол-5,6-дикарбонитрила **4a**. Во

время проведения указанной реакции при температуре 40-50°C из нитросоединений **3 (b, c)** получены соответствующие амины **5 (b, c)**. Повышение температуры реакции до 60-80°C приводило к образованию, наряду с аминами **5 (b, c)**, продуктов циклоконденсации – гидроксиндолы **4 (b, c)** с выходами, не превышающими 30 %.

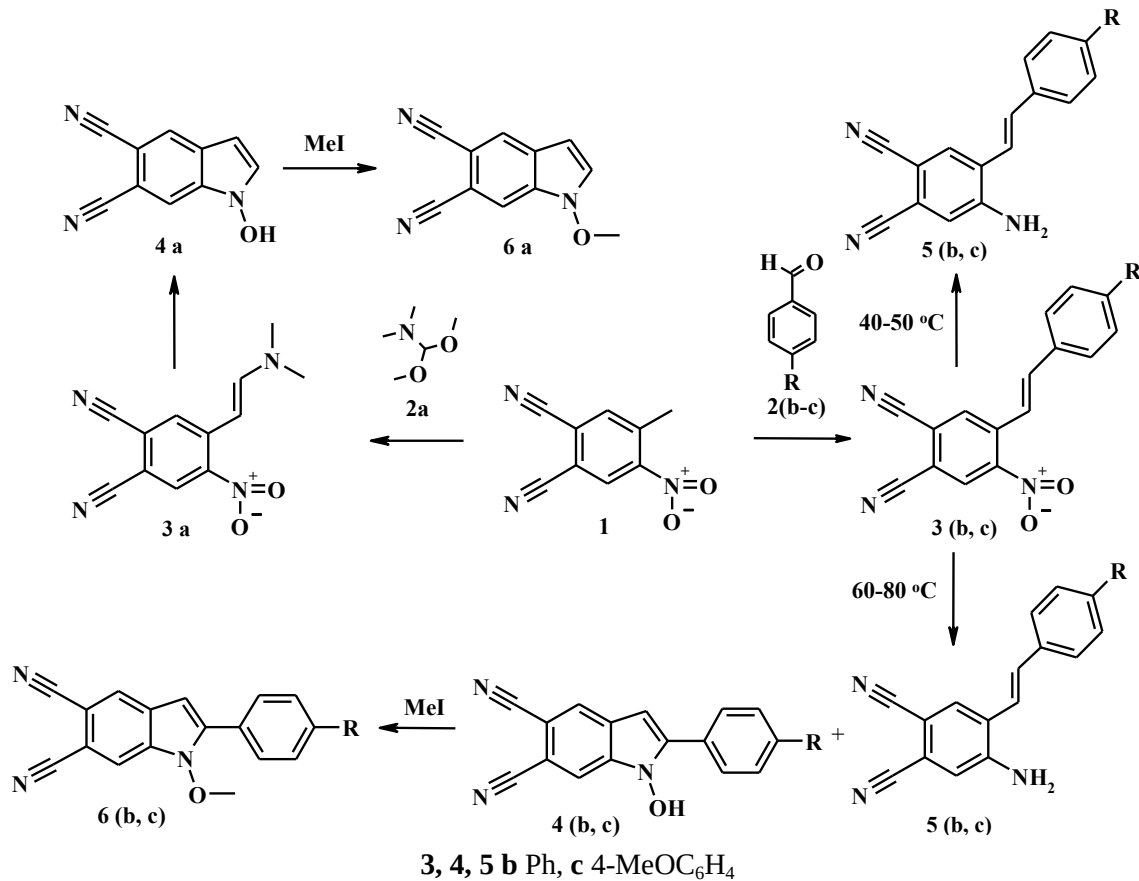


Схема 1
Scheme 1

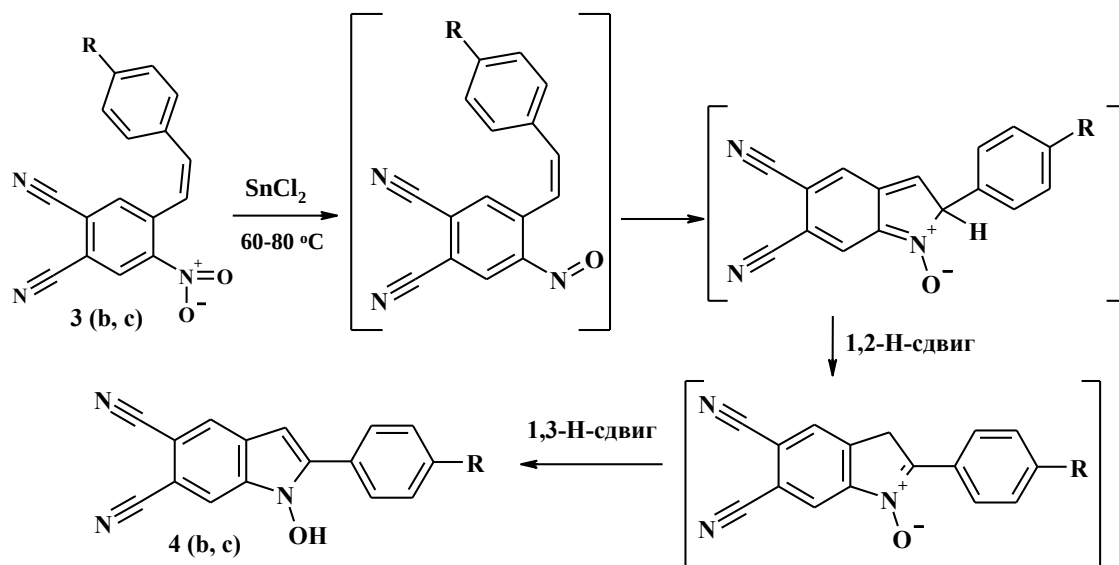


Схема 2
Scheme 2

В этом случае в субстратах **3 (b, c)** сначала происходило восстановление нитрогруппы до нитрозогруппы, затем следовало ее внутримолекулярное присоединение по двойной связи с образованием циклического N-оксида, который за счет гидридных сдвигов трансформировался в целевой гидроксиндол **5 (b, c)** (схема 2). Данный вероятный механизм не противоречит имеющимся в литературе данным [8-10].

Описанный процесс сопровождается различными побочными реакциями, и попытки повысить его селективность не привели к успеху. Смесь гидроксиндола и амина разделяли дробной кристаллизацией из смеси спирт:ДМФА в соотношении 1:1.

Наличие N-гидроксильной группы у индолов **4 (a-c)** доказывали химическим способом – взаимодействием с йодистым метилом, в результате которого образуются соответствующие N-ОМе индолы **6 (a-c)**.

Строение синтезированных соединений определено на основании данных ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК-спектрах соединений **3 (a-c)** наблюдаются характерные полосы поглощения для связи C=C в области 1630-1625 см⁻¹, а для соединений **5 (b, c)** помимо сигналов двойной связи – полосы поглощения аминогруппы в области 3500-3200 см⁻¹. Для всех синтезированных соединений наблюдаются полосы поглощения цианогруппы в области 2240-2220 см⁻¹. Характерными сигналами для соединения **3a** в спектре ЯМР ¹H являются два дублета протонов при двойной связи с характерной константой спин-спинового взаимодействия с вицинальной константой, равной 12.8-13.0 Гц, а для соединений **3 (b, c)** – с КССВ, равной 16 Гц. В спектрах ЯМР ¹H соединений **4 (a-c)** наблюдаются характерные для гидроксиндолов слабополюный уширенный синглет ОН-протона (12.0-12.3 м.д.), а также синглет протона Н-3 около 7.0 м.д. и два дублета с общей КССВ, равной 3.3 Гц. В масс-спектрах фиксируется интенсивный ион [M⁺-ОН]. В спектрах соединений **6 (a-c)** вместо сигнала N-ОН появляется сигнал ОМе-группы (3.85 м.д.). В спектрах ЯМР ¹H аминов **5 (b, c)** наблюдаются характерный уширенный сигнал аминогруппы в области 6.7-7.0 м.д. и два дублета с КССВ около 16 Гц стирильных протонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker DRX-500» для растворов в DMSO-d₆ при 30°C. В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в протонных спектрах

(δ_{H} 2.50 м.д.). Элементный состав определяли на элементном анализаторе CHN-1. ИК спектры регистрировали на приборе Perkin-Elmer RX-1. Анализ веществ проводили в виде суспензии в вазелиновом масле между пластинами из KBr.

4-[(E)-2-(Диметиламино)этинил]-5-нитрофталонитрил 3a. В колбе, снабженной мешалкой и термометром, к раствору 0.005 моль 4-метил-5-нитрофталонитрила в 10 мл ДМФА прибавляли 0.006 моль DMF DMA **15** и перемешивали при 50°C в течение 1 ч. Реакционную смесь разбавляли водой в 2 раза, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили. Выход 77 %. Т.пл. 259-260°C. ИК спектр (ν , см⁻¹): 2222 (C≡N), 1627 (C=C), 1588 (Ar), 1535, 1336 (NO₂). ЯМР ¹H (δ , м.д., J, Гц): 2.95 (br.s, 3H, N-Me), 3.15 (br.s, 3H, N-Me), 5.74 (d, 1H, H-2', J=12.8), 8.11 (d, 1H, H-1', J=12.8), 8.39 (s, 1H, H-3), 8.40 (s, 1H, H-6). Найдено, %: C 59.34; H 4.11; N 23.06, C₁₂H₁₀N₄O₂. Вычислено, %: C 59.50; H 4.16; N 23.13.

Общая методика получения 4-стирил-5-нитрофталонитрилов 3 (b, c). В колбе, снабженной мешалкой и термометром, при перемешивании растворяли 0.005 моль 4-метил-5-нитрофталонитрила **6c** в изопропиловом спирте при температуре 70-80°C. Затем прибавляли 0.006 моль альдегида **2 (a, b)** и 0.6 мл пиперидина. Реакционную смесь перемешивали при заданной температуре в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали спиртом и сушили.

4-Нитро-5-стирилфталонитрил 3b. Выход 86 %. Т.пл. 286-288°C. ИК спектр (ν , см⁻¹): 2236 (C≡N), 1629 (C=C), 1592, 1551 (Ar), 1522, 1355 (NO₂), 964 (=CH-транс). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J, Гц): 6.36 (d, 1H, H-1, J=16.1), 7.41 (m, 3H, H-3', H-4', H-5'), 7.63 (d, 2H, H-2', H-6', J=7.0), 7.77 (d, 1H, H-2', J=16.1), 8.73 (s, 1H, H-6), 8.87 (s, 1H, H-3). Найдено, %: C 69.69; H 3.25; N 15.19, C₁₆H₉N₃O₂. Вычислено, %: C 69.81; H 3.30; N 15.27.

4-[(E)-2-(4-Метоксифенил)этинил]-5-нитрофталонитрил 3c. Выход 85 %. Т.пл. 238-240°C. ИК спектр (ν , см⁻¹): 2235 (C≡N), 1627 (C=C), 1592 (Ar), 1515, 1344 (NO₂), 1262 (OMe), 970 (=CH-транс). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., J, Гц): 3.82 (s, 3H, OMe), 7.00 (d, 2H, H-3', H-5', J=8.1), 7.21 (d, 1H, H-1, J=15.8), 7.59 (d, 2H, H-2', H-6', J=8.1), 7.71 (d, 1H, H-2', J=15.8), 8.69 (s, 1H, H-3), 8.77 (s, 1H, H-6). Найдено, %: C 66.70; H 3.59; N 13.69, C₁₇H₁₁N₃O₃. Вычислено, %: C 66.88; H 3.63; N 13.76.

1-Гидрокси-1H-индол-5,6-дикарбонитрил 4a. В колбе, снабженной мешалкой и термометром, к раствору 0.004 моль двуххлористого олова в 2 мл конц. HCl, прибавляли 2 мл спирта и при 45-50°C порциями присыпали 0.001 моль **3a**. Реакционную смесь перемешивали при 45 - 55°C в

течение 40 - 50 мин, затем охлаждали и разбавляли 5 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Выход 79 %. Т.пл. 211-213°C. ИК спектр (ν , см^{-1}): 3247 (ОН), 2236 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1604, 1519 (Ar). Масс-спектр, m/z (%): 183 [M^+] (100), 154 [$\text{M}^+ - \text{OH}$] (98), 139 (71), 128 (56), 100 (17), 88 (28), 63 (33). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 6.69 (d, 1H, H-3, $J=3.3$), 8.00 (d, 1H, H-2, $J=3.3$), 8.24 (s, 1H, H-7), 8.40 (s, 1H, H-4), 12.21 (s, 1H, OH). Найдено, %: C 65.40; H 2.68; N 22.82, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 65.57; H 2.75; N 22.94.

1-Гидрокси-2-фенил-1H-индол-5,6-дикарбонитрил 4b. Выход 26 %. Т. пл. 228-230°C. Масс-спектр, m/z (%): 245 [M^+] (17), 243 (87), 229 (19), 215 (12), 77 (75), 51 (100). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 7.01 (s, 1H, H-3), 7.50 (t, 1H, H-4', $J=7.4$), 7.56 (t, 2H, H-3', H-5', $J=7.4$), 7.97 (d, 2H, H-2', H-6', $J=7.4$), 8.26 (s, 1H, H-7), 8.39 (s, 1H, H-4), 12.27 (s, 1H, OH). Найдено, %: C 74.00; H 3.45; N 16.13, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 74.12; H 3.50; N 16.21.

1-Гидрокси-2-(4-метоксифенил)-1H-индол-5,6-дикарбонитрил 4c. Выход 30 %. Т. пл. 204-206°C. Масс-спектр (m/z , %): 289 [M^+] (39), 273 [$\text{M}^+ - \text{O}$] (74), 272 [$\text{M}^+ - \text{OH}$] (73), 258 [$\text{M}^+ - \text{OMe}$] (100), 245 (25), 230 (34), 202 (19), 77 (69), 51 (47), 44 (60). ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 3.84 (s, 3H, OMe), 6.91 (s, 1H, H-3), 7.12 (d, 2H, H-5', H-3', $J=8.9$), 7.92 (d, 2H, H-2', H-6', $J=8.9$), 8.22 (s, 1H, H-3), 8.33 (s, 1H, H-6), 12.10 (s, 1H, OH). Найдено, %: C 70.46; H 3.75; N 14.48, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 70.58; H 3.83; N 14.52.

Общая методика получения 4-стирил-5-аминофталонитрилов 5 (b, c). В колбе, снабженной мешалкой и термометром, к раствору 0.004 моль двуххлористого олова в 2 мл конц. HCl, прибавляли 2 мл спирта и при 40-50°C порциями присыпали 0.001 моль **3 (b, c)**. Реакционную смесь перемешивали при 45-50°C в течение 40-50 мин, затем охлаждали, разбавляли 5 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали спиртом и сушили.

4-Амино-5-стирилфталонитрил 5b. Выход 92 %. Т. пл. 173-176°C. ИК спектр (ν , см^{-1}): 3473, 3373, 3232, 1643 (NH_2), 2221 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1625 ($\text{C}=\text{C}$), 1592 (Ar), 958 ($=\text{CH-транс}$). Масс-спектр (m/z , %): 245 [M^+] (100), 168 (55), 77 (44), 63 (30), 51 (72), 39 (54). ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 6.87 (s, 2H, NH_2), 7.12 (s, 1H, H-3), 7.31 (t, 1H, H-4', $J=7.4$), 7.34 (d, 1H, H-2'', $J=13.0$), 7.37 (d, 1H, H-1'', $J=13.0$), 7.41 (t, 2H, H-3', H-5', $J=7.4$), 7.68 (d, 2H, H-2', H-6', $J=7.4$), 8.13 (s, 1H, H-6). Найдено, %: C 78.19; H 4.45; N 17.01, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3$. Вычислено, %: C 78.35; H 4.52; N 17.13.

4-Амино-5-[(E)-2-(4-метоксифенил)этил]фталонитрил 5c. Выход 89 %. Т. пл. 189-192°C. ИК спектр (ν , см^{-1}): 3462, 3373, 3251, 1647 (NH_2), 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1628 ($\text{C}=\text{C}$), 1587 (Ar), 1254, 1174 (OMe), 957 ($=\text{CH-транс}$). ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 3.78 (s, 3H, OMe), 6.80 (s, 2H, NH_2), 6.97 (d, 2H, H-3', H-5', $J=8.8$), 7.10 (s, 1H, H-3), 7.17 (d, 1H, $J=15.8$, H-1), 7.31 (d, 1H, H-2', $J=15.8$), 7.62 (d, 2H, H-2', H-6', $J=8.7$), 8.07 (s, 1H, H-6). Найдено, %: C 74.03; H 4.70; N 15.15, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 74.17; H 4.76; N 15.26.

Общая методика получения 1-метокси-1H-индол-5,6-дикарбонитрилов 6 (a-c). В колбе, снабженной мешалкой, к раствору 0.001 г (моль) **3** в 3 мл ДМФА прибавляли 0.0011 моль иодистого метила и 0.0013 моль безводного карбоната калия. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, затем разбавляли водой в 2 раза, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили.

1-Метокси-1H-индол-5,6-дикарбонитрил 6a. Выход 85 %. Т. пл. 183-185°C. ИК спектр (ν , см^{-1}): 2227 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1602, 1492 (Ar), 1020, 950 (C-O). ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 4.18 (s, 3H, OMe), 6.70 (d, 1H, H-3, $J=3.3$), 8.12 (d, 1H, H-2, $J=3.3$), 8.33 (s, 1H, H-4), 8.35 (s, 1H, H-7). Найдено, %: C 66.81; H 3.50; N 21.23, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 67.00; H 3.58; N 21.31.

1-Метокси-2-фенил-1H-индол-5,6-дикарбонитрил 6b. Выход 80 %. Т. пл. 196-198°C. Масс-спектр (m/z , %): 273 [M^+] (92), 258 (43), 243 (20), 242 (78), 215 (100), 77 (23), 63 (22), 51 (34). ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 3.93 (s, 3H, OMe), 7.08 (s, 1H, H-3), 7.54 (t, 1H, H-4', $J=7.4$), 7.59 (t, 2H, H-3', H-5', $J=7.4$), 7.94 (d, 2H, H-2', H-6', $J=7.4$), 8.42 (s, 1H, H-7), 8.47 (s, 1H, H-4). Найдено, %: C 74.59; H 4.02; N 15.27, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 74.71; H 4.06; N 15.38.

1-Метокси-2-(4-метоксифенил)-1H-индол-5,6-дикарбонитрил 6c. Выход 82 %. Т. пл. 176-178°C. ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 3.85 (s, 3H, OMe), 3.91 (s, 3H, OMe), 6.99 (s, 1H, H-3), 7.14 (d, 2H, H-5', H-3', $J=8.9$), 7.90 (d, 2H, H-2', H-6', $J=8.9$), 8.38 (s, 1H, H-4), 8.43 (s, 1H, H-7). Найдено, %: C 71.11; H 4.26; N 3.82, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 71.28; H 4.32; N 3.85.

ЛИТЕРАТУРА

1. Somei M. // Topics in Heterocyclic Chemistry, Bioactive Heterocycles. 2006. V. 1. P. 77-111.
2. Somei M. // Adv. Heterocycl. Chem. 2002. V. 82. P. 101.
3. Taeko I., Miwa S., Touru K. // J. Heterocycl. Chem. 1992. V. 29. N 4. P. 899.
4. Knochel P. // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 5323-5331.
5. Akazom M. // J. Org. Chem. 1994. V. 59. P. 3375-3380.
6. Davies I. W. // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 6425-6437.

7. Kuethe J.T., Davies I.W. // Tetrahedron. 2006. V. 62. P. 11381–11390.
8. Davies I.W., Smitrovich J.H., Sidler R. // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 6425–6437.
9. Davies I.W., Guner V.A., Houk K.N. // Org. Lett. 2004. V. 6. P. 743–746.
10. Wrorbel Z., Makosza M. // Tetrahedron. 1997. V. 53. P. 5501–5514.
11. Giomi D., Cecchi M. // Tetrahedron. 2002. V. 58. P. 8067–8071.
12. Giomi D., Cecchi M. // J. Org. Chem. 2003. V. 68. N 8. P. 3340–3343.
13. Абрамов И.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 8. С. 18–20;
Abramov I.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 8. P. 18–20 (in Russian).
14. Humphrey G.R., Kuethe J.T. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 2875–2911.

Кафедра общей и физической химии

К.С. Чemezova, Н.М. Хлынова

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

(Тюменский государственный нефтегазовый университет)
e-mail: khlinova@tsogu.ru

На вольтамперограммах электрорастворения осадков, образующихся на графитовом электроде в растворах, содержащих ионы двухвалентного железа, регистрируется один пик тока. Площадь под пиком электрорастворения линейно зависит от концентрации ионов железа в растворе и может быть использована для их определения. Рекомендованы оптимальные условия электроосаждения и электрорастворения осадков.

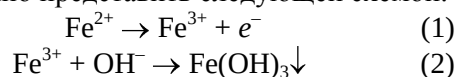
Ключевые слова: вольтамперометрия, электроосаждение, электрорастворение, графитовый электрод, ионы железа

Электроосаждение микроколичеств мало-растворимого соединения на поверхности металлического и индифферентного электродов используют для определения анионов и ионов переменной валентности методом инверсионной вольтамперометрии [1–4].

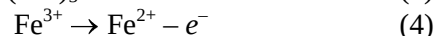
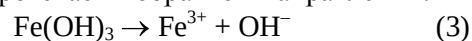
Для определения ионов железа в воде было предложено два варианта электроконцентрирования: в виде гидроксидов двух- и трехвалентного железа. В обоих случаях был использован ртутный электрод [1].

Графитовый электрод имеет ряд преимуществ перед ртутным: он нетоксичен, легко поддается механической полировке, его можно использовать в более широком диапазоне pH и потенциалов. В настоящей работе исследована возможность, особенности образования и электрорастворения микроколичеств осадка (предположительно гидроксида трехвалентного железа) на поверхности графитового электрода.

Процесс электроосаждения соединения на электроде можно представить следующей схемой:



Процесс электрорастворения соединения с поверхности электрода при линейной развертке потенциала протекает в обратном направлении:



Графитовый дисковый электрод площадью $(11,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ был изготовлен из спектрально чистого графита, имеющего форму цилиндрического стержня, по методике, изложенной в работе [1]. Перед проведением серии измерений электрод подвергали механической полировке и тщательно промывали трижды перегнанной водой.

Поляризационные кривые электрорастворения предварительно сформированных на электроде осадков регистрировали на полярографе ПУ-1 с трехэлектродной схемой измерений. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Стандартные растворы, содержащие ионы двухвалентного железа, готовили из реагентов марки «ч.д.а.», фоновые растворы – из реагентов марки «ос.ч»; для приготовления растворов использовалась трижды перегнанная вода. Раствор в электрохимической ячейке тщательно

деаэрировали аргоном марки «х.ч.», скорость протекания газа контролировали водяным манометром. Для перемешивания раствора и поддержания постоянных гидродинамических условий использовали магнитную мешалку.

Электроосаждение проводилось из растворов тетрабората натрия, содержащих $10^{-6} \div 10^{-4}$ М Fe^{2+} при варьировании параметров: потенциала и времени электроосаждения, pH раствора. Установлено, что малорастворимое соединение на поверхности электрода образуется при потенциалах более положительных, чем $-0,05$ В и в диапазоне pH $7,0 \div 8,0$.

На рис. 1 приведены типичные поляризационные кривые электрорастворения осадков, полученных на графитовом электроде при потенциале электроосаждения $\varphi_3 = 0,15$ В в растворах, содержащих менее, чем $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л Fe^{2+} . Кривые имеют вид четко выраженных пиков тока, высота которых возрастает с увеличением концентрации ионов Fe^{2+} в растворе.

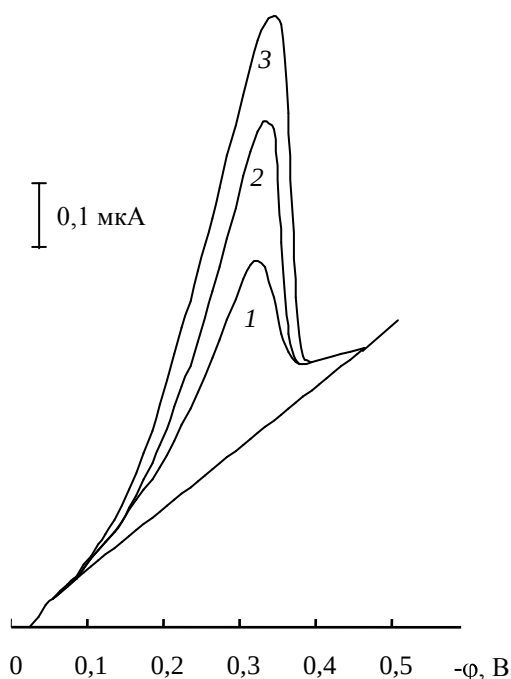


Рис. 1. Вольтамперограммы электрорастворения соединения, осажденного на электроде при различных концентрациях ионов Fe^{2+} в растворе $0,02 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (pH 8). $\varphi_3 = 0,15$ В; $t_3 = 400$ с; $w = 2$ мВ/с; C, M: 1 – $1,5 \cdot 10^{-6}$; 2 – $2,5 \cdot 10^{-6}$; 3 – $4,5 \cdot 10^{-6}$

Fig. 1. The voltammetry graphs of electro dissolution of compound deposited on electrode at different concentrations of Fe^{2+} ions in solution $0.02 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (pH 8). $\varphi_3 = 0.15$ V; $t_3 = 400$ s; $w = 2$ mV/s; C, M: 1 – $1.5 \cdot 10^{-6}$; 2 – $2.5 \cdot 10^{-6}$; 3 – $4.5 \cdot 10^{-6}$

Зависимости максимального тока электрорастворения образовавшегося на электроде соединения от потенциала предварительного электро-

лиза приведены на рис. 2. При увеличении потенциала электролиза количество соединения на электроде и высота пика электрорастворения сначала возрастают, а затем стремятся к постоянному значению, соответствующему предельному току диффузии ионов Fe^{2+} к поверхности электрода. Далее наблюдается некоторое уменьшение величины пика электрорастворения осадка, связанное, по-видимому, с возможностью протекания на поверхности электрода конкурирующего процесса выделения кислорода [5]. Потенциал пика и ширина полупика электрорастворения практически остаются постоянными при изменении потенциала электролиза, из чего можно сделать вывод, что состав образующегося на электроде осадка не изменяется при изменении потенциала электролиза. Существенное влияние на область потенциалов электроконцентрирования может оказывать pH раствора. В частности, при изменении pH от 8,0 до 7,5 оптимальный потенциал электроосаждения соединения смещался на величину $50 \div 100$ мВ.

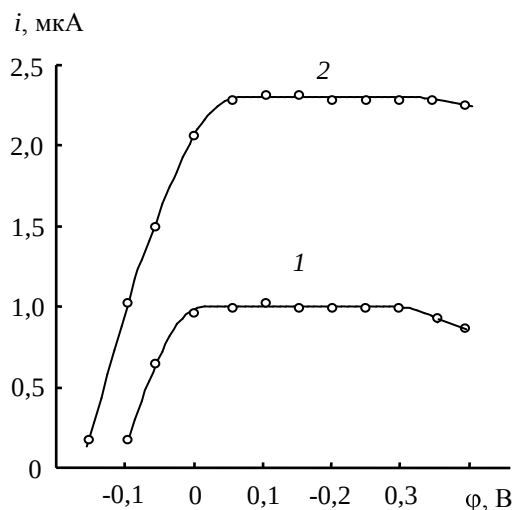


Рис. 2. Зависимости максимального тока электрорастворения образовавшегося на электроде осадка от потенциала предварительного электролиза раствора $0,02 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (pH 8), содержащего различные количества ионов Fe^{2+} . $t_3 = 200$ с; $w = 2$ мВ/с; C, M: 1 – $7 \cdot 10^{-6}$; 2 – $1,5 \cdot 10^{-5}$

Fig. 2. The dependencies of maximum current of electro dissolution of sediment formed on electrode on potential of preliminary electrolysis of solution $0.02 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (pH 8), containing different amounts of Fe^{2+} ions. $t_3 = 200$ s; $w = 2$ mV/s; C, M: 1 – $7 \cdot 10^{-6}$; 2 – $1.5 \cdot 10^{-5}$

Исследования показали, что увеличение концентрации ионов Fe^{2+} в растворе вначале приводит к возрастанию количества образующегося на электроде соединения и максимального тока его электрорастворения. (рис. 3). В области достаточно малых концентраций ($10^{-6} \div 10^{-5}$ М) при $q < 100 \div 200$ мкКл эти зависимости имеют линейный участок, но прямые не выходят из начала ко-

ординат и отсекают на оси концентраций отрезки, величина которых зависит от потенциала электроосаждения соединения. Данная особенность является характерной при электроосаждении микроколичеств малорастворимых соединений и соответствует теоретическим выводам, полученным в наших работах [2, 3]. В области больших концентраций при $q > 500 \div 600$ мкКл наблюдается уменьшение скорости роста пленки на поверхности электрода и отклонение зависимостей от линейных.

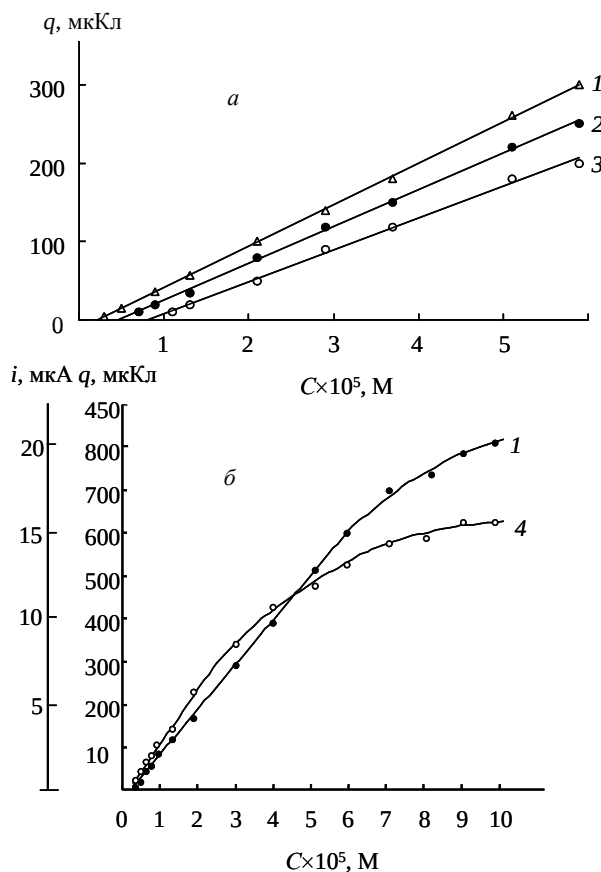


Рис. 3. Зависимости количества образовавшегося на электроде осадка (1,2,3) и максимального тока его электродиссольвирования (4) от концентрации ионов Fe^{2+} в растворе 0,02 M $Na_2B_4O_7 + x$ M H_2SO_4 (pH 8). $W=2$ мВ/с; а) $t_3=300$ с; $\phi_3=0,15$ В; 1 – 0,17, 2 – 0,15, 3 – 0,13; б) $t_3=400$ с; $\phi_3=0,15$ В

Fig. 3. The dependencies of sediment amount formed on electrode (1, 2, 3) and maximum current of its electrodisolvation (4) on concentration of Fe^{2+} ions in solution 0.02 M $Na_2B_4O_7 + x$ M H_2SO_4 (pH 8). $W=2$ mV/s; а) $t_3=300$ s; $\phi_3=0,15$ V; 1 – 0,17, 2 – 0,15, 3 – 0,13; б) $t_3=400$ s; $\phi_3=0,15$ V

На рис. 4 представлены результаты изучения влияния времени электроосаждения на процесс образования малорастворимого осадка на электроде. Увеличение этого параметра также приводит к возрастанию количества образовавшегося на электроде соединения и максимального тока его электродиссольвирования. Уменьшение скоро-

сти образования осадка и заметные отклонения зависимостей от линейных имеют место также при $q > 500 \div 600$ мкКл. Количество соединения на поверхности электрода, необходимое для прекращения роста пленки в значительной мере зависело от pH раствора и составило величину $1500 \div 2000$ мкКл при pH 8 и $2000 \div 3000$ мкКл при pH 7,5.

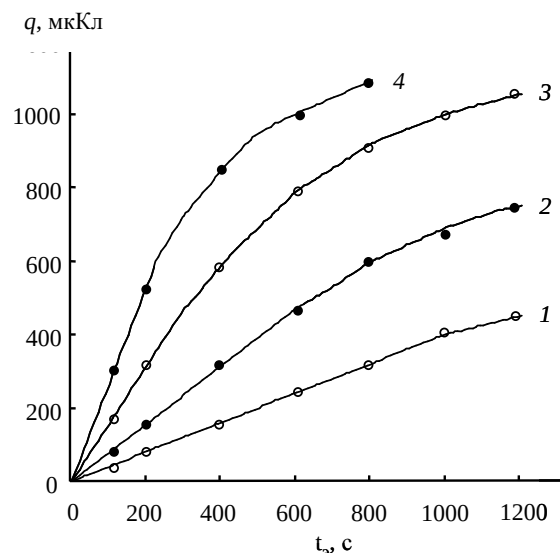


Рис. 4. Зависимости количества образовавшегося на электроде осадка от времени предварительного электролиза при различных концентрациях ионов Fe^{2+} в растворе 0,02 M $Na_2B_4O_7 + x$ M H_2SO_4 (pH 8) $\phi_3=0,15$ В; C, M: 1 – $4 \cdot 10^{-5}$; 2 – $8 \cdot 10^{-5}$; 3 – $1,5 \cdot 10^{-4}$; 4 – $3 \cdot 10^{-4}$

Fig. 4. The dependencies of sediment amount formed on electrode on time of preliminary electrolysis for different concentrations of Fe^{2+} ions in solution 0.02 M $Na_2B_4O_7 + x$ M H_2SO_4 (pH 8) $\phi_3=0,15$ V; C, M: 1 – $4 \cdot 10^{-5}$; 2 – $8 \cdot 10^{-5}$; 3 – $1,5 \cdot 10^{-4}$; 4 – $3 \cdot 10^{-4}$

Характеру описанных выше зависимостей можно дать следующее объяснение. Когда количество осадка на электроде мало, он, вероятнее всего, распределен по поверхности в виде отдельных кристаллических зародышей. В этих условиях общая скорость процесса определяется диффузией ионов Fe^{2+} к поверхности электрода. При увеличении количества соединения на электроде происходит их рост, а затем их перекрывание, в результате чего на поверхности образуется пленка. Торможение процесса электроосаждения гидроксида железа при увеличении количества осадка на электроде может быть объяснено тем, что в условиях, когда малорастворимое соединение полностью покрывает поверхность электрода, на общую скорость процесса оказывают заметное влияние достаточно медленные процессы переноса вещества в пленке. Общая скорость процесса будет зависеть от толщины пленки и ее пористости. Необходимо отметить, что указанные закономерности также соответствуют теоретическим выводам, полученным нами при моделировании процессов

электроосаждения малорастворимых соединений на индифферентном электроде [3,4].

Проведенные исследования позволили рекомендовать условия электроосаждения и электрорастворения осадка, оптимальные для определения ионов Fe^{2+} в водных растворах.

Площадь под пиком электрорастворения линейно зависит от концентрации ионов железа (II) в растворе и может быть использована для их определения. В качестве оптимальных для определения ионов Fe^{2+} в водных растворах могут быть рекомендованы следующие условия электроосаждения и электрорастворения осадка:

- индифферентный электролит - 0,02 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + х М H_2SO_4 (рН 7,8 ÷ 8,2);

- потенциал предварительного электролиза $\varphi_3 = 0,10 \div 0,20$ В относительно потенциала насыщенного хлорсеребряного электрода;

- продолжительность предварительного электролиза $t_3 = 2 \div 15$ мин, скорость катодной развертки потенциала $w = 2 \div 5$ мВ/с;

- потенциал пика тока регистрируется в диапазоне $-0,28 \div -0,42$ В.

Статистическая обработка определений железа (II) методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде в модельных водных растворах показала, что предложенный

метод позволяет определять $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л Fe^{2+} в растворе с относительным стандартным отклонением 0,1.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Брайнина Х.З., Нейман Б.Я.** Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия. 1982. 264 с.; **Braiynina Kh. Z., Neiyman B.Ya.** Solid state reactions in electro analytical chemistry. M.: Khimiya. 1982. 264 p. (in Russian).
2. **Чемезова К.С., Хлынова Н.М., Захаров М.С.** // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 11. С. 1149-1153; **Chemezova K.S., Khlynova N.M., Zakharov M.S.** // Zhurn. Analyt. Khimii. 2000. V. 55. N 11. P. 1149-1153 (in Russian).
3. **Чемезова К.С., Хлынова Н.М., Санникова О.В.** // Изв. вузов. Нефть и газ. 2000. № 2. С. 103-108; **Chemezova K.S., Khlynova N.M., Sannikova O.V.** // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Neft I Gaz. 2000. N 2. P. 103-108 (in Russian).
4. **Хлынова Н.М., Чемезова К.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 17-20; **Khlynova N.M., Chemezova K.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 12. P. 17-20 (in Russian).
5. **Дамаскин Б.Е., Петрий О.А.** Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа. 1978. С. 116-120; **Damaskin B.E., Petriiy O.A.** The bases of theoretical electrochemistry. M.: Vysshaya Shkola. 1978. P.116-120 (in Russian).

УДК 547.673.543.432. 546.633

М.И. Дегтев, Н.В. Дудукалов, А.А. Россихин

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ЦИРКОНИЯ ИЗ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ АЛИЗАРИНОМ И ЕГО АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

(Пермский государственный национальный исследовательский университет)

e-mail: anchem@psu.ru

Изучена экстракция микроколичеств циркония 1,2-диоксиантрахином и его аминометилированными производными: 3-N,N-диэтиламинометилализарином и 3-N,N-пиперидиламинометилализарином из ацетатно-буферных и смешанных растворов, содержащих перхлорат-, нитрат-, хлорид-, сульфат- и трихлорацетат-ионы, в бутанол и его смесь с хлороформом (9:1). Показана зависимость экстракции ионов циркония от рН водной фазы, количества соли высаливателя. Спектрофотометрическими и кондуктометрическими методами исследован состав извлекаемых комплексов.

Ключевые слова: ион циркония, комплекс, буферный раствор, перхлорат-, трихлорацетат-ионы, экстракция, бутанол, состав, структура комплексов, 1,2-диоксиантрахиноны

ВВЕДЕНИЕ

Цирконий по классификации Пирсона, относящийся к жестким кислотам, эффективно экстрагируется кислородсодержащими экстрагентами

(трибутилфосфат, фосфиноксид, теноилтрифтор-ацетон, купферон и т.д.). Несмотря на то, что производные антрахинона хорошо зарекомендовали себя в качестве реагентов для фотометрического

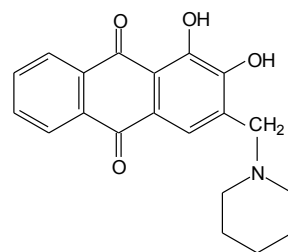
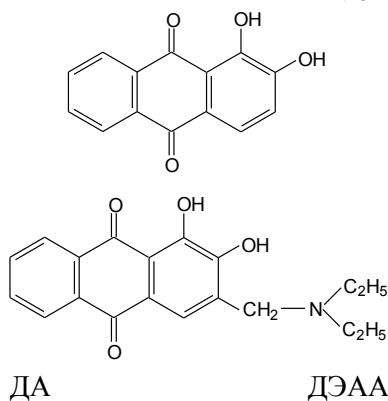
определения циркония, они мало изучались для его экстракционного выделения.

В работе приведены сведения об экстрагировании комплексов циркония с 1,2-дигидроксиантрахинонами (ДА) из сложных по составу растворов в органический растворитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали органические соединения и растворители квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.». Азотная, серная, хлороводородная и трихлоруксусная кислоты квалификации «ч.д.а.», гидроксид натрия – марки «ч.», 0,1 моль/л раствор соли циркония готовили растворением навески $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ марки «ч.д.а.» или $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ «ч.д.а.» в 6 моль/л HNO_3 и 2 моль/л HCl соответственно. Титр раствора устанавливали комплексонометрически, для этого применяли обратное титрование избытка ЭДТА раствором нитрата висмута с ксиленоловым оранжевым [1]. Растворы меньшей концентрации готовили последовательным разбавлением исходного. 1-Водный перхлорат натрия, хлорид натрия брали марки «ч.», нитрат натрия, тиоцианат натрия – марки «ч.д.а.», сульфат натрия безводный – марки «х.ч.», трихлорацетат натрия получали нейтрализацией раствора трихлоруксусной кислоты до pH 4 едким натром. Ацетатно-буферные растворы готовили по методу [2]. В качестве реагентов использовали 3-N,N-диэтиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинон (ДЭАА), 3-пиперидиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинон (ПА) и 1,2-дигидроксиантрахинон (ДА). Синтез первых двух осуществляли по методу [3], их растворы готовили по точной навеске перекристаллизованного продукта. Структурные формулы реагентов приведены ниже.

Значения pH растворов контролировали на универсальном иономере ЭВ-74. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-2000 или СФ-16 в условиях: концентрация реагентов $1,0 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, толщина поглощающего слоя $L=1$ см, $\lambda_{max}=520$ нм (бутанол).



ПА

Экстракцию микроколичеств циркония проводили при равных объемах фаз ($V_b = V_o = 10$ мл), время контактирования и расслаивания соответственно 10 и 5 мин. Степень извлечения элемента контролировали фотометрически. Для этого окрашенный экстракт переносили в кювету ($L = 2$ или 3 см) и измеряли оптическую плотность на UNICO-1201 или КФК-2МП со светофильтром № 6 ($\lambda_{max} = 540$ нм). Полноту экстракции циркония определяли фотометрически по остаточному содержанию его в рафинате с применением арсенazo III [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для нахождения оптимальных условий процесса комплексообразования были сняты спектры поглощения реагентов ДА, ДЭАА и ПА в широком интервале pH в видимой области спектра. Затем при оптимальной длине волны $\lambda = 540$ нм, а также при 490 и 590 нм установлена зависимость величины оптической плотности растворов комплекса от величины pH. Качественная оценка аналитических свойств полученных соединений показала, что исследуемые реагенты в зависимости от кислотности среды изменяют свою окраску, т.е. являются pH-индикаторами. Действительно, в интервале pH 2,0-4,0 на кривых поглощения ДЭАА имеет место максимум при $\lambda=420-460$ нм и раствор реагента окрашен в желтый цвет. Повышение pH ведет к батохромному смещению максимума поглощения и при pH 5,0-8,5 в спектрах появляется максимум при $\lambda=517-520$ нм, при этом раствор реагента имеет красно-малиновую окраску. В случае реагента ПА оба максимума сдвинуты в более кислую область pH 1,85-3,5 с максимумом поглощения при $\lambda=400-460$ нм и при pH 5,2-8,75 с $\lambda=490-500$ нм. Щелочные растворы (0,1 моль/л NaOH) всех реагентов окрашены в сине-фиолетовый цвет с двумя максимумами при $\lambda=560$ и 610 нм.

При изучении экстракции циркония в зависимости от кислотности водной фазы установлено, что из растворов неорганических кислот HCl , H_2SO_4 , HNO_3 элемент не экстрагируется ни одним из трех реагентов. И, напротив, из ацетатно-буферных растворов наблюдалось извлечение

циркония в бутанол в интервале pH 2-6 в виде комплекса, окрашенного в красный цвет (рисунок).

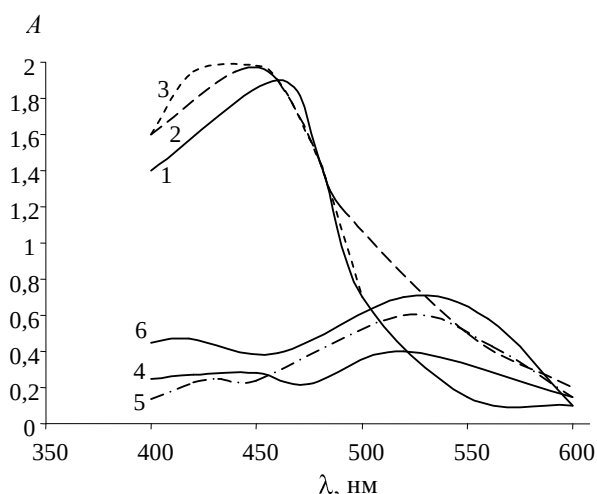


Рис. Спектры светопоглощения бутанольных растворов 1,2 – дигидроксиантрахинона, его производных и их комплексов с цирконием. 1 – ДА в экстракте; 2 – ДЭАА в экстракте; 3 – ПА в экстракте; 4 – комплекс ДА – Zr в экстракте; 5 – комплекс ДЭАА – Zr в экстракте; 6 – комплекс ПА – Zr в экстракте
Fig. Absorbance spectra of butanol solutions of 1,2 - dihydroxyanthraquinone, its derivatives and their complexes with zirconium. 1 – 1,2- dihydroxyanthraquinone (DA) in extract; 2 – 3-N,N-diethylaminomethyl - 1,2- dihydroxyanthraquinone (DEAA) in extract; 3 – 3-piperidylaminomethyl - 1,2- dihydroxyanthraquinone (PA) in extract; 4 – DA – Zr complex in extract; 5 – DEAA – Zr complex in extract; 6 – PA – Zr in extract

ДА извлекает цирконий(IV) из слабокислых растворов, при этом максимум поглощения бутанольных экстрактов комплекса находится при pH 5 и длине волны $\lambda=520$ нм. Другие реагенты ДЭАА и ПА экстрагируют Zr^{4+} из более кислых сред. Например, при извлечении элемента бутанольным раствором ДЭАА оптимальная окраска экстрактов наблюдается в области pH 3,5, а в случае ПА – pH 2,7. Следует отметить, что экстракция циркония ДА из растворов pH>4 сопровождалась образованием пленки красного цвета на границе раздела фаз. Во всех случаях отмечалось увеличение $pH_{равн.}$ по отношению к $pH_{исх.}$ на одну и ту же величину 0,5-0,6 единиц pH.

Смещение степени извлечения комплексов циркония с ДЭАА и ПА в более кислую область связано с увеличением основности реагентов за счет введения в молекулу ДА N,N-диэтиламинотимильного и пиперидиламинотимильного радикалов. При прочих равных условиях большая оптическая плотность экстрактов и степень извлечения достигаются при использовании ДА, что позволило расположить экстрагенты по их эффективности экстрагирования циркония в ряд: ДА>ПА>ДЭАА (таблица).

Таблица

Зависимость экстракции циркония из смешанных растворов от pH водной фазы ($C_R = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $Zr - 2,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $V_0 = 10$ мл, $\lambda = 540$ нм, $L = 3$ см)

Table. Dependence of zirconium extraction from mixed solutions on aquatic phase pH ($C_R = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $Zr - 245$ micrograms, $V_0 = 10$ ml, $\lambda = 540$ nm, $L = 3$ cm)

Смешанный раствор	Реагент, R	Область pH извлечения	Оптимальное значение pH экстракции	Оптическая плотность, A_{max}	Степень извлечения
Ацетатно-буферный раствор (АБ)	ДА	2,6-6	5,0	1,24	99,9
	ПА	2-3,5	2,7	0,83	84,0
	ДЭАА	2-4,5	3,5	0,48	82,8
АБ + 0,1 М CCl_3COONa	ДА	2-6	4,7	1,26	99,9
	ПА	2-4	3,0	1,43	99,9
	ДЭАА	2-5	4,3	1,35	99,9
АБ + 1,0 М $NaClO_4$	ДА	2-6	4,7	1,26	99,9
	ПА	2-4	3,0	1,28	98,8
	ДЭАА	2-4	3,3	0,84	96,4
АБ + 1 М $NaCl$	ДЭАА	2-5	3,2	0,52	72,5
	ПА	2-4	3,0	1,01	96,0
АБ + 1 М $NaSCN$	ДЭАА	2-5	3,2	0,88	96,8
	ПА	2-4	3,0	1,03	96,8
АБ + 1 М $NaNO_3$	ДЭАА	2-5	3,2	0,66	89,2
	ПА	2-4	3,0	1,10	97,4
АБ + 0,9 М Na_2SO_4	ДЭАА	2-5	3,2	0,13	32,8
	ПА	2-4	3,0	0,01	1,4

При сопоставлении электронных спектров поглощения бутанольных экстрактов реагентов и их комплексов с цирконием оказалось, что максимум

поглощения комплексов сдвинут на 60 нм в длинноволновую область и находится при $\lambda = 520$ нм. Спектры поглощения комплексов имеют одинако-

вый характер при извлечении элемента из ацетатно-буферных растворов и из смешанных растворов в присутствии NaClO_4 или CCl_3COONa (таблица).

Изменение в широких пределах соотношения компонентов, времени и температуры не влечет за собой смещение максимумов светопоглощения комплексов, что указывает на образование соединений постоянного состава.

Приведенные данные косвенно свидетельствуют о том, что в комплексообразовании с цирконием участвуют одинаковые солеобразующие и координационные группы. Поэтому есть основание предположить, что атом азота в реагентах ДЭАА и ПА не принимает участия в образовании донорно-акцепторной связи с ионом циркония.

В оптимальных условиях экстракции исследовано влияние ряда анионов на экстракцию циркония в бутанол в присутствии ДЭАА и ПА. Введение сульфат-ионов подавляет извлечение циркония, что может быть связано с образованием неэкстрагируемых форм элемента.

Введение хлорид- и в большей степени нитрат- и тиоцианат-ионов, наоборот, повышает степень извлечения циркония до ~97%, что связано с их высаливающей способностью и, как следствие, подавлением активности воды.

Перхлорат- и трихлорацетат-ионы способствуют экстракции циркония обоими реагентами (таблица). Оптическая плотность при этом практически удваивается при концентрации $\text{NaClO}_4 = 1,0$ моль/л и становится значительно выше в присутствии 0,1 моль/л CCl_3COONa , что может быть также связано с их высаливающей способностью.

Комплексы циркония с указанными реагентами, при прочих равных условиях, не экстрагируются в хлороформ. Однако интенсивность окраски незначительно увеличивается при использовании смеси бутанол:хлороформ в отношении 9:1. При этом сохраняется практически постоянный объем органической фазы, а время расслаивания уменьшается до 1 мин. Дальнейшее увеличение процентного содержания хлороформа в смеси растворителей уменьшает экстракцию циркония и при отношении $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}:\text{CHCl}_3 = 7:3$ комплекс выделяется в осадок на границе раздела фаз.

Состав комплекса циркония с ДА (ДЭАА, ПА) в бутанольном экстракте определяли методом насыщения, сдвига равновесия, изомолярных серий. Из результатов опытов по определению соотношения $\text{Zr}:\text{R}$ (где R – ДА, ДЭАА или ПА) следует, что соотношение в экстрагируемых комплексах ($\text{Zr}:\text{R}$) близко 1:1.

В условиях pH 1,5-4,0 и при длительном стоянии растворов циркония, последний находится в гидролизованной форме [4]. Кроме того, известно [5, 6], что в водных растворах состояние ионов циркония осложняется вследствие реакции полимеризации его гидроксокомплексов с образованием полимерных форм, например, $\text{Zr}(\text{OH})_x^{4-x}$. Звенья таких форм связаны через окси-группу или кислород.

В нашем случае спектры поглощения комплексов циркония с реагентами имеют одинаковый характер при извлечении из ацетатно-буферных растворов и из смешанных растворов с NaClO_4 и CCl_3COONa .

В связи с изложенным, можно допустить, что в бутанол экстрагируется полимерная форма комплекса циркония. Это подтверждает и тот факт, что комплексы циркония(IV) с ализарином и его аминотилированными производными извлекаются в бутанол, но отсутствует их экстракция в хлороформ.

Сведения по электропроводности экстракта комплекса циркония с указанными реагентами и значениями холостого опыта при их разбавлении бутанолом свидетельствуют о том, что электропроводность экстрактов комплекса и холостого опыта практически одинакова. Так для ДА (pH 5,0) электропроводность экстракта с цирконием составляет $0,20 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а холостого опыта – 0,18. При разбавлении бутанолом экстракта и холостого опыта вдвое – 0,097 и 0,088, при разбавлении в четыре раза – 0,044 и 0,043 соответственно. То есть в бутанол экстрагируется нейтральное внутрикомплексное соединение. Аналогичные данные были получены и для реагентов ДЭАА и ПА. Предложенная структура экстрагируемого соединения удовлетворительно объясняет, почему комплексы $\text{Zr}(\text{IV})$ с ализарином и его аминотилированными производными извлекаются бутанолом, но отсутствует их экстракция в хлороформ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.; Schwarzenbach G., Flaschka G. Complexometric titration. M.: Khimiya. 1970. 360 p. (in Russian).
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1979. 480 с.; Lurie Yu.Yu. Handbook on Analytical Chemistry. M.: Khimiya. 1979. 480 p. (in Russian).
3. Бабушкин В.А., Бармина Г.А., Сарана И.А. Органические реагенты в аналитической химии. Пермь: Перм. ун-т. 1991. С.118-128; Babushkin V.A., Barmina G.A., Sarana I.A. Organic reagents in analytical chemistry. Perm: Perm. Univ. 1991. P.118-128 (in Russian).

4. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия. 1966. С.160-161;
Busev A.I., Tiptsova V.G., Ivanov V.M. Practical book on analytical chemistry of rare elements. M.: Khimiya. 1966. P.160-161(in Russian).
5. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М.: Химия. 1968. 388 с.;
Babko A.K., Pilipenko A.T. Photometric analysis. General information and equipments. M.: Khimiya. 1968. P. 388. (in Russian).
6. Дедков Ю.М., Ермакова А.Н., Корсакова Н.В. Органические реагенты для определения неорганических ионов. Ассортимент реактивов на цирконий и гафний. М.: ИРЕА. 1975. 730 с.;
Dedkov Yu.M., Ermakova A.N., Korsakova N.V Organic reagents for the determination of inorganic ions. Set of reagents for zirconium and hafnium. M.: IREA. 1975. P. 730 (in Russian).

Кафедра аналитической химии

УДК 543.544

В.Г. Амелин*, А.В. Третьяков, А.А. Ефремова***

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ В ВОДЕ, СОКАХ И ШУНГИТЕ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

(*Владимирский государственный университет,
**Федеральный центр охраны здоровья животных)
e-mail: amelinvg@mail.ru, tretyakov@arriah.ru

Разработаны методики определения фуллеренов C_{60} и C_{70} в воде, шунгите и соках в диапазоне концентраций 0,05 – 20 мг/л с использованием метода обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Продолжительность анализа составляет 30- 40 минут, относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 5 %.

Ключевые слова: фуллерены C_{60} , C_{70} , ВЭЖХ, анализ воды и соков

В настоящее время большое внимание уделяется перспективам развития нанотехнологий, получению наноматериалов и одно из ведущих мест здесь занимают фуллерены [1, 2]. Фуллерены – углеродные нанокластеры с четным, более 20, количеством атомов углерода, организованные в сферический каркас. Самый симметричный и наиболее полно изученный представитель семейства фуллеренов – C_{60} . Природные фуллерены обнаружены только в шунгите [3]. Широкое использование фуллеренов открывает не только новые перспективы в различных отраслях промышленности, но и может представлять опасность загрязнения ими воды и пищевых продуктов. Последствия воздействия фуллеренов на живые организмы недостаточно изучено [4-6].

Учитывая актуальность вопросов, связанных с возможным токсическим воздействием фуллеренов на живой организм, возникает необходимость выявления и определения данных на-

номатериалов в пищевой продукции. На данный момент не существует стандартизированной методики определения фуллеренов [7].

В связи с этим цель настоящей работы заключалась в разработке методики идентификации и количественного определения фуллеренов в пищевых продуктах и шунгите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и реактивы. В работе использовали высокоэффективный жидкостной хроматограф Varian 940-LC, включающий систему подачи растворителей (два насоса высокого давления, смеситель), секцию ввода образцов (автосемплер и ручной инжектор), хроматографическую колонку (Pursit XRs, C_{18} 250 × 4,6 мм, размер частиц 5 мкм), спектрофотометрический детектор и компьютерную систему обработки хроматографических данных (Galaxie Chromatography Data System).

Использовали бромбензол «ос.ч.» по ТУ 6-09-3774-74, ацетонитрил для хроматографии (Merck, Германия), порошковые фуллерены C₆₀, C₇₀ - содержание основного вещества 99 % по ТУ 2110-001-65523364 - 2010 (ООО НПФ «Энергосберегающие технологии и углеродные материалы», г. Тосно).

Для построения градуировочных графиков использовали стандартные растворы фуллеренов C₆₀ и C₇₀ с содержанием каждого компонента по 1,0; 2,0; 2,5; 5,0; 10,0 и 20,0 мг/л в бромбензоле.

Пробоподготовка при анализе напитков.

Пробу объемом 100 мл помещали в делительную воронку и добавляли 5 мл бромбензола и экстрагировали в течение 10 мин. Нижний слой (бромбензольный) отбирали, и центрифугировали 25 мин при 10000 об/мин, центрифугат хроматографировали.

Пробоподготовка при анализе шунгита.

Навеску порошка шунгита массой 5,000 г помещали в колбу вместимостью 50 мл и добавляли 30 мл бромбензола. Колбу плотно закрывали и оставляли на 2 недели. Затем отбирали около 4 мл бромбензольного экстракта, фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр с размером пор 0,22 мкм, переносили в флакон с пластиковой вставкой и хроматографировали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор аналитической длины волны.

Фуллерены нерастворимы в полярных растворителях, растворяются в галогенароматических соединениях и могут быть извлечены из различных объектов путем экстракции неполярными органическими растворителями. В качестве растворителя выбрали бромбензол, поскольку в нем C₆₀, и C₇₀ имеют достаточно высокую растворимость (3,3 мг/мл и 2,8 мг/мл соответственно) [8,9]. Растворы фуллеренов в бромбензоле имеют максимумы светопоглощения в области 320 – 350 нм. Установлено, что хроматографическое определение фуллеренов с детектированием при длине волны 340 нм обладает большей чувствительностью, поскольку для обоих компонентов и интенсивность сигнала и площадь хроматографического пика превосходят соответствующие показатели при длине волны 320 нм.

Выбор хроматографической колонки.

Разделение смеси, содержащей фуллерены проводили на колонках Pursit XRs 5 C₁₈ длиной 15 и 20 см. Pursit XRs 5 C₁₈ – это материал на основе пористого сферического силикагеля с монослоем октадецилсилана, зернение сорбента 5 мкм. Колонка подходит для анализа соединений средней полярности и липофильных соединений, к кото-

рым как раз и относятся незамещенные фуллерены. Определяющим фактором при выборе колонки является ее эффективность. Установлено, что с увеличением длины колонки наблюдается повышение ее эффективности при определении фуллеренов.

Еще одним важным критерием оценки качества колонки является коэффициент асимметрии $As_{10\%}$. Коэффициент асимметрии определяется как отношение двух отрезков, образуемых на горизонтальной линии, проведенной на высоте 10 % от основания пика, при ее пересечении с вертикалью, опущенной из вершины пика. При этом берется отношение «тыльного» отрезка к «фронтальному». Отклонение $As_{10\%}$ от 1,0 обусловлено многими факторами, в том числе неравномерным распределением пробы по сечению колонки, наличием мертвых объемов и др. Сравнение колонок длиной 150 мм и 250 мм по показателю $As_{10\%}$ для пиков обоих компонентов выявило преимущество колонки с большей длиной, при использовании которой пики получаются более симметричными. Таким образом, использование колонки размером 250 × 4,6 мм является более предпочтительным.

Выбор объема дозируемой пробы. С увеличением объема дозирования количество молекул фуллеренов, поглощающих UV-излучение при длине волны 340 нм, содержание фуллеренов в микрокувете спектрофотометрического детектора увеличивается и, как следствие, возрастает площадь хроматографического пика, но, с другой стороны, большие концентрации вызывают размывание пиков, ухудшают форму пика, что свидетельствует о перегруженности колонки. Основываясь на вышеизложенных фактах, использовали объем вводимой пробы 5 мкл.

Выбор оптимального состава подвижной фазы.

В связи с тем, что определение фуллеренов проводили спектрофотометрическим детектором при 340 нм, растворители, используемые в качестве подвижной фазы должны минимально поглощать в этой области. Анализ литературных данных показал, что при исследованиях фуллеренов методом ВЭЖХ в большинстве случаев в качестве элюента используется толуол. Предел прозрачности толуола для УФ-света – 285 нм. Поскольку фуллерены неполярны, для достижения большей степени разделения и увеличения времен удерживания компонентов к толуолу необходимо добавлять более полярный растворитель, например, ацетонитрил. Чистый ацетонитрил имеет низкий предел поглощения – около 190 нм. Для выбора оптимального состава подвижной фазы получены хроматограммы стандартного раствора фуллерена C₆₀ при различном объемном соотно-

шении ацетонитрил – толуол. Установлено, что время удерживания фуллерена возрастает при увеличении содержания ацетонитрила в подвижной фазе. При составе смеси ацетонитрил:толуол = 20:80 фуллерен вымывается из колонки слишком быстро – на четвертой минуте, что является нежелательным, т.к. обычно сначала выходят примеси и растворитель (около трех минут). Установлено, что смесь ацетонитрила с толуолом в объемном соотношении 35:65 является оптимальной для использования ее в качестве подвижной фазы при определении фуллеренов. При данном соотношении растворителей время удерживания фуллерена C_{60} составило 7,0-7,5 мин, а для C_{70} 9,7-10,2 мин (рис. 1). Для проведения анализа использовали изократический режим элюирования, поскольку фуллерены C_{60} и C_{70} хорошо разделяются и не мешают определению друг друга.

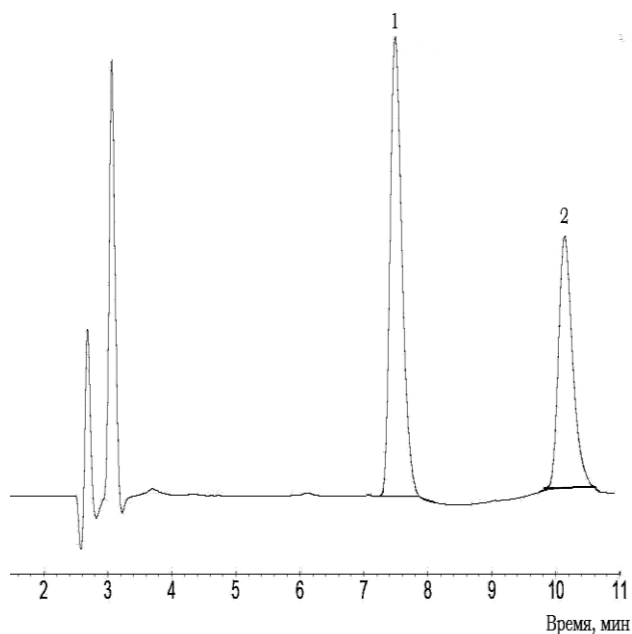


Рис. 1. Хроматограмма смеси фуллеренов: 1 - C_{60} , 2 - C_{70}
Fig. 1. Chromatogram of a mixture of fullerenes: 1 - C_{60} , 2 - C_{70}

Градуировочные характеристики для фуллеренов C_{60} и C_{70} . Градуировочные характеристики являются функцией площади пика, выраженной в единицах $\text{mAU} \times \text{min}$, от концентрации (мг/л) фуллерена. Полученные зависимости обладают высокой линейностью $y = 0,15607x$ с коэффициентами корреляции 0,9987 для фуллерена C_{60} и 0,9923 – для фуллерена C_{70} ($y = 0,07645x$). Относительные стандартные отклонения (s_r) площади пика находятся в интервале от 0,82 до 4,53 % (среднее значение 3,21 %) для фуллерена C_{60} и от 1,71 до 6,53 % (среднее значение 4,37%) для фуллерена C_{70} при проведении трех повторных измерений.

Предел обнаружения. Предел обнаружения рассчитывали по формуле:

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta x \cdot G}{S \cdot v},$$

где G – масса вещества, введенного в хроматограф, мкг; v – скорость элюента, мл/мин; S – площадь пика, $\text{mAU} \times \text{min}$; Δx – уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, mAU . Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала принимали равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом 30 секунд. Данный показатель измеряли в течение 10 минут. Среднее значение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала составило 0,06 mAU , для анализа вводили пробу, в которой содержалось по $1 \cdot 10^{-2}$ мкг фуллеренов C_{60} и C_{70} . Анализ проводили при скорости потока 1 мл/мин, площадь пика фуллерена C_{60} составила 0,2 $\text{mAU} \times \text{min}$, а для C_{70} – 0,1 $\text{mAU} \times \text{min}$. Таким образом, предел обнаружения фуллерена C_{60} составил 6 нг/мл, а для C_{70} – 12 нг/мл.

Диапазон определяемых содержаний.

Верхняя граница определяемых содержаний фуллеренов составила 20 мг/л. Для определения нижней границы определяемых содержаний уменьшали концентрацию фуллеренов до тех пор, пока пик основного компонента не сольется с базовой линией. Установлено, что нижняя граница определяемых содержаний для фуллерена C_{60} 0,05 мг/л, а для C_{70} – 0,1 мг/л.

Методика определения фуллеренов C_{60} и C_{70} в пищевых продуктах. В качестве объектов анализа выбраны негазированные напитки: минеральные воды, осветленные соки и соки с мякотью – нектары, чайные напитки. Для подтверждения надежности метода в образцы напитков были внесены добавки фуллеренов известной концентрации. По полученным экспериментальным данным была рассчитана степень извлечения фуллеренов. Хроматограммы некоторых исследуемых образцов с добавкой фуллеренов и без нее представлены на рис. 2. Результаты анализа безалкогольных напитков представлены в таблице. В исследованных пробах не обнаружено фуллеренов, либо их содержание ничтожно мало – ниже, чем предел обнаружения разработанного метода. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 5 %. Правильность разработанной методики оценивали с помощью метода «введено-найдено», при этом полнота извлечения фуллерена C_{60} составляет около 70 %, а фуллерена C_{70} – около 67 %. При анализе реальных объектов необходимо результат анализа корректировать с учетом полученных значений степени извлечения.

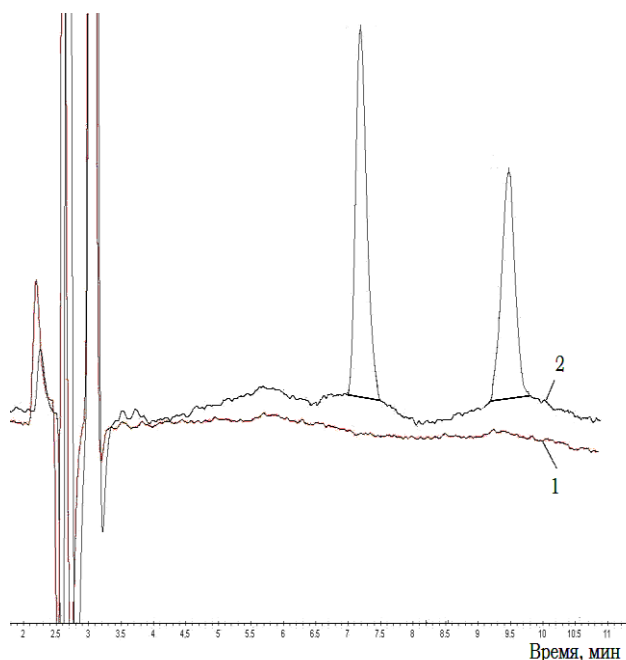


Рис. 2. Хроматограмма бромбензольного экстракта из яблочного сока «Добрый»: 1- без добавки, 2- с добавкой C_{60} и C_{70}
 Fig. 2. The chromatogram of the brombenzene extract from apple juice "Dobryi": 1 - no additives, 2 - with the addition of C_{60} and C_{70}

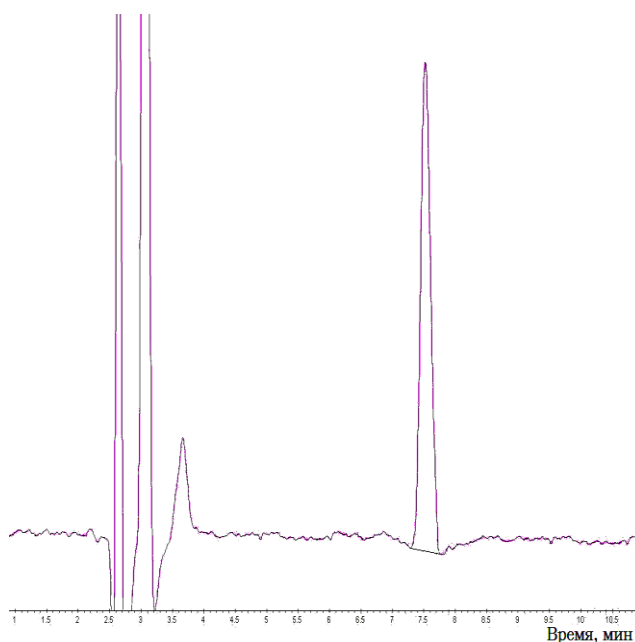


Рис. 3. Хроматограмма бромбензольного экстракта из шунгита
 Fig. 3. Chromatogram of brombenzene extract from shungite

Таблица

Результаты анализа напитков (введено 2, 5 мг /л фуллеренов) ($n = 3$, $P = 0,95$)
Table. The results of the analysis of beverages (2.5 mg/l of fullerenes were introduced) ($n = 3$, $P = 0.95$)

Проба	Фуллерен	Найдено, мг/л	S_r , %	Степень извлечения, %
Минеральная вода «Я»	C_{60}	$1,9 \pm 0,2$	3,11	75 ± 5
	C_{70}	$1,8 \pm 0,1$	2,28	72 ± 4

Сок «Добрый»	C_{60}	$1,7 \pm 0,2$	3,87	69 ± 6
	C_{70}	$1,7 \pm 0,1$	3,10	66 ± 5
Нектар «Добрый»	C_{60}	$1,6 \pm 0,2$	3,74	65 ± 6
	C_{70}	$1,5 \pm 0,2$	4,74	62 ± 7
Черный чай «Липтон»	C_{60}	$1,7 \pm 0,1$	2,84	69 ± 5
	C_{70}	$1,7 \pm 0,1$	2,68	67 ± 4

Определение фуллерена C_{60} в шунгите.

Хроматограммы бромбензола, которым проводили извлечение фуллерена из шунгита в течение двух недель и бромбензольного экстракта из воды, настоянной на шунгите, приведены на рис. 3, 4. Установлено, что при экстракции бромбензолом из порошкообразного шунгита извлекается 0,008 масс. % фуллерена C_{60} . Фуллерен C_{60} переходит из измельченного шунгита в воду в количестве 0,06 мкг/г, что составляет $6 \cdot 10^{-6}$ масс. %. Фуллерен C_{70} в шунгите не обнаружен.

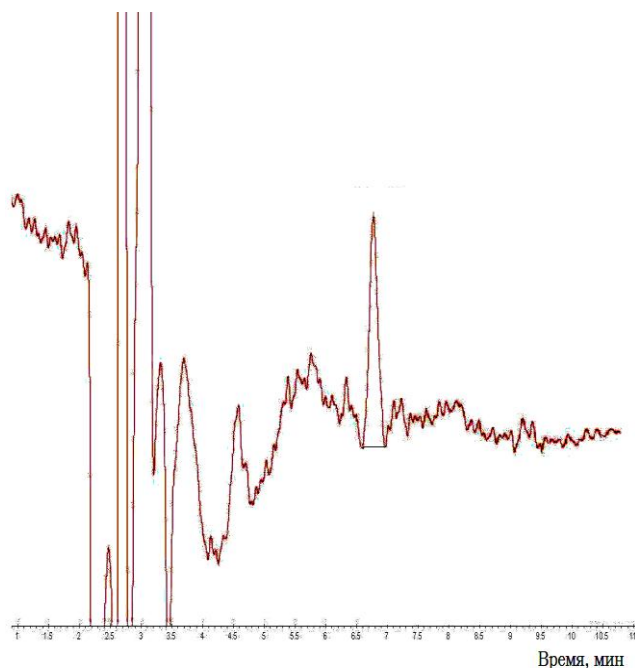


Рис.4. Хроматограмма бромбензольного экстракта из воды
 Fig. 4. Chromatogram of brombenzene extract from water

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Боршевский А.Я., Трушков А.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экзамен. 2005. 687 с.;
 Sidorov L.N., Yurovskaya M.A., Borshchevskiy A.Ya., Trushkov A.V., Ioffe I.N. Fullerene. M.: Examen. 2005. P 687. (in Russian).
2. Зубов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 4-10;
 Zubov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 4-10 (in Russian).
3. Мекалова Н.В. Фуллерены в растворах. М.: Экзамен. 2001. 352 с.;
 Mekalova N.V. Fullerene in solutions. M.: Examen. 2001. P 352 (in Russian).
4. Лысцов В.Н., Мурзин Н.В. Проблемы безопасности нанотехнологий. М.: МИФИ. 2007. 70 с.;

- Lystov V.N., Murzin N.V.** The problems of nanotechnological safety. M.: MIPHI. 2007. P 70 (in Russian).
5. **Глушкова А.В., Дулов С.А., Радилев А.С.** // Токсиколог. вестник. 2010. № 6. С. 15-19;
Glushkova A.V., Dulov S.A., Radilov A.S. // Toksilog. Vestnik. 2010. N 6. P. 15-19 (in Russian).
 6. **Захаренко Л.П., Захаров И.К., Васюнина Е.А., Карамышева Т.В., Даниленко А.М., Никифоров А.А.** // Генетика. 1997. Т. 33. С. 405-409;
Zakharenko L.P., Zakharov I.K., Vasyunina E.A., Karamysheva T.V., Danilenko A.M., Nikiforov A.A. // Genetika. 1997. V. 33. P. 405-409 (in Russian).
 7. **Арианова Е.А., Передеряев О.И., Распопов Р.В., Богачук М.Н.** // Питание и здоровье. 2010. № 8. С. 8-10;
Arianova E.A., Perederyaev O.I., Rasporov R.V., Bogachuk M.N. // Pitanie i zdorovie. 2010. 8. P. 8-10 (in Russian).
 8. **Korobov M.V., Smith A.L.** // Fullerenes. Chemistry, Physics and Technology. 2000. P. 53-90.
 9. **Beck M.T., Mandi G.** // Full. Sci. Technol. 1997. V. 5. P. 291-310.

Кафедра химии

УДК 543.2 : 542.61 : 611.185.1

С.А. Куличенко, М.Г. Щербина

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С КСАНТЕНОВЫМИ РЕАГЕНТАМИ В ФАЗУ ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА

(Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко)

e-mail: shcherbina@univ.kiev.ua

Изучено мицеллярно-экстракционное извлечение ксантеновых реагентов и их комплексов с ионами Sn (IV), Mo (VI), W (VI) в модифицированную мицеллярную фазу цетилпиридиний хлорида. Показана целесообразность применения мицеллярных катион-активных фаз для концентрирования ионов высоковалентных металлов. Разработана спектрофотометрическая методика определения молибдена с бромпиригалловым красным с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием. Методика апробирована при анализе водопроводной и природных вод, а также мочи.

Ключевые слова: мицеллярная экстракция, цетилпиридиний хлорид, концентрирование, молибден

Способность неионных поверхностно-активных веществ образовывать гетерофазные системы при температуре помутнения применяется в практике анализа для концентрирования и разделения микрокомпонентов [1]. Однако необходимость нагревания растворов ограничивает применение таких систем для концентрирования лабильных органических субстратов и легко гидролизующих ионов металлов.

Рациональной альтернативой мицеллярной экстракции при температуре помутнения выступают низкотемпературные фазовые переходы в растворах ионных ПАВ (ИПАВ). Фазообразование при охлаждении растворов ИПАВ ниже температуры Крафта обусловлено исчезновением мицеллярной составляющей растворимости, а избыток ПАВ формирует твердый осадок [2]. Фазовые переходы в растворах ИПАВ наблюдаются также при введении электролитов [3] и органических

модификаторов [4]. Из всего многообразия изученных органических модификаторов наиболее эффективной добавкой показала себя салициловая кислота (H₂Sal) [5]. Введение H₂Sal в растворы анионных ПАВ (АПАВ) способствует дополнительному снижению температуры фазообразования и формированию технологически удобных жидких фаз. Такие компактные мицеллярные фазы, помимо эффективного извлечения субстратов, обеспечивают высокие коэффициенты абсолютно-го концентрирования.

Фазы на основе анионных ПАВ успешно использованы для концентрирования металлокомплексов [6], витаминов [7], а также полициклических ароматических углеводородов [8]. В последнее время в целях концентрирования все чаще используют фазы на основе катионных ПАВ (КПАВ). Такие фазы нашли применение для концентрирования дезоксирибонуклеотида [9], мик-

роцистинов [10], аминов и аминокислот [11]. Низкотемпературные фазы КПАВ целесообразно использовать не только при извлечении лабильных биообъектов, но и для концентрирования ионов металлов в виде комплексов с органическими аналитическими реагентами. Перспективность применения КПАВ в качестве фазообразователей обусловлена также их способностью к рациональной модификации аналитических форм за счет образования разнолигандных комплексов, в которых КПАВ выполняет роль одного из лигандов. Так, в присутствии КПАВ наблюдается повышение общей устойчивости хелатов, увеличение числа координированных частиц реагента и активация комплексообразования в кислых средах [12]. Аналитические эффекты, связанные с применением КПАВ, наиболее значимы при образовании комплексов высоковалентных и легко гидролизующихся ионов металлов [12].

Широко используемый в аналитической практике катионный цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) характеризуется оптимальными значениями растворимости, критической концентрации мицеллообразования и температуры Крафта. Целью настоящей работы являлось изучение возможности применения модифицированных салициловой кислотой жидких фаз цетилпиридиний хлорида для концентрирования ионов высоковалентных металлов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали цетилпиридиний хлорид ("Merck", содержание основного вещества > 99%); салициловую кислоту и ксантеновые реагенты квалификации "ч.д.а". Рабочие растворы ЦПХ, салициловой кислоты, пирогаллолового (ПК) и бромпирогаллолового красного (БПК) готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Растворы фенилфлуорона (ФФ) готовили растворением точных навесок в 0,05 моль/л растворе ЦПХ. Основной раствор молибдена с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л готовили растворением молибдата аммония квалификации "ч.д.а" в дистиллированной воде. Точное содержание молибдена в молибдате аммония определяли согласно [13] путем прокаливания до MoO_3 . Рабочий раствор молибдена с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л готовили разбавлением стандартного.

Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра "рН-340" со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07. Спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометрах СФ-46 и КФК-3.

Методика мицеллярно-экстракционного концентрирования. Водные растворы ЦПХ, со-

державшие все необходимые компоненты, помещали в калиброванные мерные цилиндры объемом 10 мл, закрепляли в штативе и помещали в водяную баню. Температуру растворов контролировали с помощью термометров, погруженных в цилиндры и непосредственно в водяную баню. Растворы постепенно нагревали до гомогенизации системы, а затем охлаждали до комнатной температуры. После полного фазового разделения водную фазу отделяли декантацией.

Межфазовое распределение ксантеновых реагентов и их комплексов с металлами контролировали спектрофотометрическим методом, измеряя светопоглощение растворов до и после расслоения фаз, а также мицеллярной фазы после ее разбавления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование жидкой компактной фазы в растворах ЦПХ в присутствии H_2Sal наблюдается в условиях ее существования в молекулярной форме, при $\text{pH} < 2$. При больших значениях pH анионная форма HSal^- связывает катион цетилпиридиния в малорастворимый ассоциат и в системе формируется объемный кристаллический осадок. Вследствие большого объема, использовать твердые осадки ЦПХ для извлечения микрокомпонентов нецелесообразно, так как реализовать в такой системе предельные возможности мицеллярно-экстракционного концентрирования не удастся.

Таблица 1

Степени извлечения (R, %) фенилфлуорона, пирогаллолового и бромпирогаллолового красного, а также их комплексов в модифицированную мицеллярную фазу ЦПХ

Table 1. The extraction degree (R, %) of phenylfluorone, pyrogallol and bromopyrogallol red, and their complexes into modified CPC phase

Реагент	λ_{max} , нм реагента	R, % реагента	Металл	λ_{max} , нм комплекса	R, % комплекса
ПК	500-510	55	W	580	74
			Mo	600	85
			Sn	500	82
БПК	550	89	W	600	98
			Mo	630	98
			Sn	550	98
ФФ	460	62	W	530	99
			Mo	530	99
			Sn	530	98

Примечание: $C_{\text{ЦПХ}} = 0,01$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0,01$ моль/л, $C_{\text{HR}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{M}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 1

Note: $C_{\text{CPC}} = 0.01$ mol/L, $C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0.01$ mol/L, $C_{\text{HR}} = 4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $C_{\text{M}} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L, pH 1

Экстракционные возможности модифицированных жидких фаз ЦПХ оценили на примере реагентов ксантенового ряда и их комплексов.

Эксперимент проводили при pH 1, что соответствует условиям образования жидкой мицеллярной фазы ЦПХ, а также условиям образования ксантовыми реагентами комплексов с высоковалентными металлами. Показано, что в отличие от самих реагентов, их комплексы извлекаются катион-активной фазой более эффективно (табл. 1).

Мицеллярная экстракция в системе Мо-БПК-КПАВ изучена в работе более детально. Наш интерес к молибдену был вызван его широкой распространенностью и необходимостью мониторинга его содержания в организме и окружающей среде. В водных растворах молибден образует с БПК комплекс с соотношением компонентов Мо:БПК=1:2; при этом в присутствии КПАВ соотношение Мо:БПК не изменяется [14]. Реакция образования комплекса Мо-БПК в присутствии КПАВ весьма контрастна и на спектрах поглощения наблюдается значительный bathochromный сдвиг и гиперхромный эффект [14]. Так, максимум поглощения комплекса Мо-БПК в растворах ЦПХ регистрируется при 630 нм. С ростом содержания КПАВ поглощение комплекса Мо-БПК монотонно увеличивается. Характер зависимости $A=f(C_{\text{ЦПХ}})$ свидетельствует об образовании в системе комплексов с соотношением Мо:БПК:ЦПХ=1:2:2 и 1:2:4 (рис. 1). В первом комплексе координация катиона ЦПХ реализуется по сульфогруппе БПК, а во втором – также по гидроксогруппе реагента, не задействованной на комплексообразование с металлом.

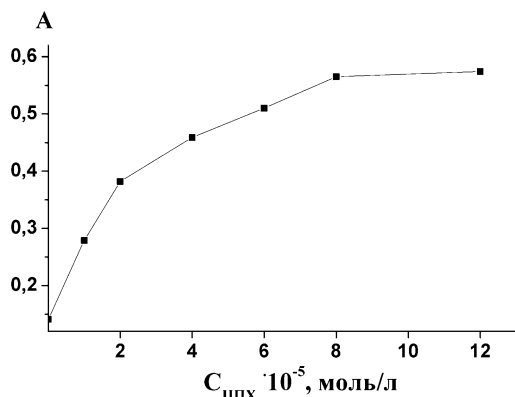


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов Мо-БПК от концентрации ЦПХ. $C_{\text{Мо}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{БПК}}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l=1$ см, $\lambda_{\text{max}}=630$ нм, раствор сравнения – вода
Fig. 1. Dependence of the absorbance of Mo-BPR solutions on the CPC concentration. $C_{\text{Мо}}=2 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $C_{\text{BPR}}=4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $l=1$ cm, $\lambda_{\text{max}}=630$ nm, comparison solution is water

Добавки салициловой кислоты в растворы Мо-БПК несколько усиливают светопоглощение и при соотношении компонентов Мо:БПК:Н₂Sal=1:2:2 кривая $A=f(\text{CH}_2\text{Sal})$ выходит на плато (рис. 2). Полученные данные позволяют предположить,

что салициловая кислота не только способствует формированию в системе компактной мицеллярной фазы, но и участвует в образовании разнолигандного комплекса.

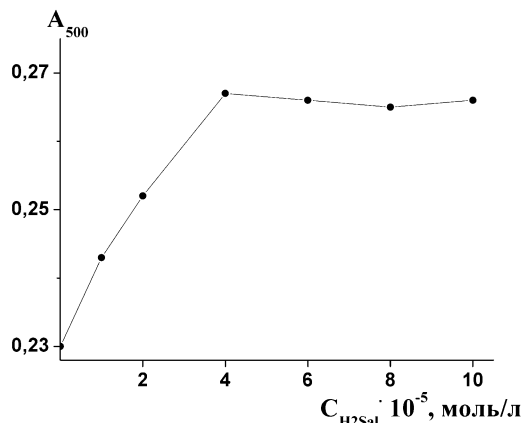


Рис. 2. Зависимость светопоглощения растворов Мо-БПК от концентрации салициловой кислоты. $C_{\text{Мо}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{БПК}}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l=1$ см, $\lambda_{\text{max}}=500$ нм, раствор сравнения – вода

Fig. 2. Dependence of the absorbance of the Mo-BPR solutions on the salicylic acid concentration. $C_{\text{Мо}}=2 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $C_{\text{BPR}}=4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $l=1$ cm, $\lambda_{\text{max}}=500$ nm, comparison solution is water

С целью обеспечения максимального коэффициента концентрирования в работе оптимизировали условия получения жидких катион-активных фаз. Установлено, что максимальное значение соотношения объемов водной и мицеллярной фаз, то есть максимальное сжатие пробы ($K=50$), достигается в системе при концентрации ЦПХ и Н₂Sal 0,005 моль/л.

На основании полученных результатов была разработана методика спектрофотометрического определения молибдена по реакции с БПК с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием в катионную фазу ЦПХ.

Методика определения молибдена. В калиброванные мерные цилиндры емкостью 50 мл помещают 2,5 мл 0,1 моль/л раствора ЦПХ, 6,25 мл 0,04 моль/л раствора салициловой кислоты, 5 мл $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора БПК и аликвотные части анализируемого раствора. Добавляют азотной кислоты для создания pH 1, доводят дистиллированной водой до 50 мл и проводят мицеллярную экстракцию. Полученные мицеллярные фазы объемом ~1 мл, разбавляют водой до 2,5 мл и измеряют светопоглощение растворов в кювете с $l=0,5$ см при $\lambda=630$ нм относительно раствора холостого опыта.

Построение градуировочного графика проводят аналогично добавлением 0; 0,1; 0,2; 0,4; и 0,6 мл рабочего раствора молибдена с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л перед установлением pH азотной кислотой.

Методика была проверена при анализе модельных водных растворов с известным содержанием молибдена. Данные табл. 2 показывают достаточную правильность и точность получаемых результатов.

Таблица 2

Результаты определения молибдена в модельных растворах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием в фазу ЦПХ. n=3, P=0,95

Table 2. The results of determination of molybdenum in model solutions after micellar extraction into the CPC phase. n=3, P=0.95

Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S_r
10,0	$9,8 \pm 0,5$	0,020
25,0	$25,2 \pm 0,5$	0,008

Разработанная методика была апробирована при анализе водопроводной и ряда природных вод, а также при определении содержания молибдена в моче. Предварительно установлено, что большинство микро- и макрокомпонентов воды и мочи определению молибдена по разработанной методике не мешают. Мешающее влияние ионов Fe (III) в концентрациях > 5 мг/л устраняют маскированием винной кислотой. Ионы W(VI), Ti(IV), Sn(IV), V(V), которые при pH 1 образуют комплексы с БПК, также могут мешать определению молибдена, но в анализируемых объектах они обычно отсутствуют или присутствуют в малых количествах.

Методика определения молибдена в водах и моче. В калиброванные мерные цилиндры емкостью 50 мл помещают 45 мл анализируемой пробы воды или мочи, прибавляют 5 мл 1н HNO₃ для создания pH 1, добавляют 0,088 г ЦПХ, 0,06 г H₂Sal и 0,0011 г БПК. Раствор перемешивают на магнитной мешалке при нагревании до 40°C до полного растворения компонентов. Раствор постепенно охлаждают на водяной бане до комнатной температуры. После полного фазового разделения, водную фазу отделяли декантацией. Определение молибдена выполняют согласно вышеприведенной схемы.

При определении молибдена в моче использовали утреннюю мочу средней фракции мальчика 9 лет.

Данные табл. 3 показывают хорошую точность разработанной гибридной методики. При этом хорошая сходимости результатов анализа при непосредственном определении молибдена, а также по методу добавок свидетельствует о приемлемой избирательности методики и практическом отсутствии влияния матричных компонентов. Кроме того, для проверки правильности разработанной методики использовали экстракцион-

но-фотометрическую методику определения молибдена по реакции с роданидом [15]. Показано, что точность разработанной методики несколько выше, чем у весьма трудоемкой арбитражной роданидной методики.

Таблица 3

Результаты определения молибдена в водах и моче с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием в фазу ЦПХ. n=3, P=0,95

Table 3. The results of determination of molybdenum in waters and urine after micellar extraction into CPC phase. n=3, P=0.95

Объект	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S_r	Найдено согласно [15], мкг/л	S_r
Водопроводная вода (Киев)	0	-	-	-	-
	10	$9,7 \pm 0,5$	0,021	$9,9 \pm 0,8$	0,033
Вода р. Днепр (Киев)	0	$9,1 \pm 0,6$	0,027	$8,9 \pm 0,7$	0,031
	10	$18,9 \pm 0,6$	0,013	19 ± 1	0,029
Вода озера Голосеевское (Киев)	0	$7,5 \pm 0,4$	0,020	$8,0 \pm 0,7$	0,036
	10	$17,6 \pm 0,5$	0,011	18 ± 1	0,025
Моча	0	$5,2 \pm 0,2$	0,015	$5,3 \pm 0,3$	0,023
	10	$14,9 \pm 0,6$	0,017	15 ± 1	0,027
	20	$25,4 \pm 0,3$	0,004	26 ± 1	0,020

Примечательно, что содержание молибдена в проанализированных объектах находится в пределах нормы. Так, ПДК молибдена в воде 250 мкг/л, а содержание его в моче в пределах нормы колеблется в интервале 10-250 мкг/л.

ВЫВОДЫ

В работе показана целесообразность применения модифицированных салициловой кислотой катионных мицеллярных фаз ЦПХ для концентрирования ионов высоковалентных металлов. При этом салициловая кислота является не только эффективным модификатором условий экстракции, но и участвует в образовании аналитической формы. Разработана спектрофотометрическая методика определения молибдена с бромпирагалловым красным с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием. Методика апробирована при анализе водопроводной, ряда природных вод, а также мочи.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Штыков С.Н.** // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1018-1028;
Shtykov S.N. // Zhurn. Analyt.Khimii. 2002. V. 57. N 10. P. 1018-1028 (in Russian).
2. **Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С. Н.** Поверхностно-активные вещества. М.: Наука. 1991. 250 с;
Savvin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. Surfactants. M.:Nauka. 1991. 250 p. (in Russian).
3. **Kolesnikova E.N., Glukhareva N.A.** // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2009. V. 83. N 12. P.2322-2324.

4. Roy B.K., Moulik S.P. // Colloids and Surfaces A. 2002. V. 203. N 1–3. P. 155–166.
5. Куличенко С.А., Старова В.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 74–78;
Kulichenko S.A., Starova V.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 74–78 (in Russian).
6. Nakai T., Murakami Y., Sasaki Y., Tagashira S. // Talanta. 2005. V. 66. N 1. P. 45–50.
7. Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. // Analytical Chemistry. 1999. V. 71. 20. P. 4519–4526.
8. Goryacheva I.Yu., Shtykov S.N., Loginov A.S., Panteleeva I.V. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2005. V. 382. N 6. P. 1413–1418.
9. Goto M., Momota A., Ono T. // J. Chem. Eng. Jpn. 2004. V. 37. N 5. P. 662–668.
10. Lam M.H., Lam P.K., Man B.K. // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. N 18. P. 3985–3990
11. Evangelos K. P. // J. Chromat. A. 2005. V. 1066. P. 19–25
12. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. №. 7. С. 679–686;
Shtykov S.N. // Zhurn. Analyt. Khimii. 2002. V. 55. N 7. P. 679–686 (in Russian).
13. Коростелев П.П. Приготовление стандартных растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964. 400 с.;
Korostelev P.P. Preparing standard solutions for chemical-analytical works. M.: Nauka. 1964. 400 p. (in Russian).
14. Иванов В.М., Мамедова А.М., Ахмедов С.А. // Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 4. С. 253–257;
Ivanov V.M., Mamedova A.M., Akhmedov S.A. // Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2003. V. 44. N 4. P. 253–257 (in Russian).
15. ГОСТ 18308-72. Вода питьевая. Метод определения содержания молибдена. 2010.
GOST 18308-72. Drinking water. Method for determination of molybdenum content. 2010 (in Russian).

Кафедра аналитической химии

УДК 541.49: (546.74 + 547.7)

А.И. Лыткин, Н.В. Чернявская, В.Э. Литвиненко*

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cd(II) С N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Ивановский государственный химико-технологический университет,

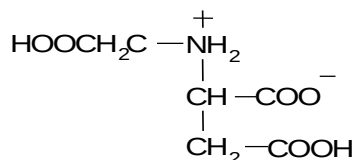
*Костромской государственный университет)

e-mail: ail@isuct.ru

Методом потенциометрического титрования и калориметрическим методом определены константы и тепловые эффекты реакции образования комплекса CdL⁺ при 298,15K и значениях ионной силы 0.2; 0.5; 1.0 (KNO₃). Рассчитаны термодинамические характеристики реакции образования CdL⁺ в водных растворах. Дана интерпретация полученных величин.

Ключевые слова: термодинамические характеристики, константы устойчивости, тепловой эффект, комплексон, кадмий

N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (КМАК, H₃L) относится к комплексонам смешанного типа, содержащим при донорном атоме азота фрагменты кислотных заместителей различной химической природы уксусной и янтарной кислот. КМАК объединяет в одной молекуле лиганда специфические комплексообразующие свойства моноамино- и ди- карбоновых кислот и может быть рассмотрена как структурный аналог иминодиуксусной кислоты (ИДУК, Ida), у которого одна из карбоксиметильных групп заменена на остаток янтарной кислоты.



Доказано, что КМАК имеет бетаиновую структуру не только в растворе [1], но и в твердом виде [2, 3].

Такой комплексон, как N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота, интересен тем, что совершенно безопасен в экологическом отношении, так как в условиях живой природы или есте-

ственных сбросов разлагается под действием солнечного света на составляющие усвояемые аминокислоты. КМАК может связывать тяжелые металлы в безопасные для человека и окружающей среды соединения, выступая при этом как транспортное средство [2].

Термодинамические исследования взаимодействия Cd(II) с КМАК (определение констант устойчивости и тепловых эффектов в водных растворах) ранее не проводились. Имеются лишь данные по константам [4] и тепловым эффектам [5] протолитических равновесий в растворах КМАК в широком интервале значений ионной силы.

Цель настоящей работы – определение термодинамических характеристик реакций комплексообразования Cd^{2+} с N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой, исследование влияния концентрации фонового электролита и расчет термодинамических характеристик процессов комплексообразования при фиксированных и нулевом значениях ионной силы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался препарат N-(карбоксиметил) аспарагиновой кислоты, синтезированный в Тверском государственном университете [6]. Результаты элементного анализа выделенного продукта и определение его молекулярной массы: найдено, %: С 37,57; Н 4,67; N 7,29. M_r 200, вычислено, %: С 37,69; Н 4,71; N 7,33. M_r 191, показывают, что продукт отвечает химической формуле $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Содержание основного вещества, определенное потенциометрическим титрованием, составило 99,12 %.

Раствор нитрата кадмия готовился из перекристаллизованного препарата марки «х.ч». Концентрацию кадмия в растворе определяли комплексонометрически. В качестве фонового электролита использовался перекристаллизованный из дистиллята нитрат калия марки «х.ч».

Раствор азотной кислоты получали разбавлением концентрированной HNO_3 квалификации «х.ч.». Концентрацию KOH и HNO_3 устанавливали обычными титриметрическими методами.

Комплексообразование в системе $\text{Cd(II)} - \text{H}_3\text{L}$ изучали методом pH-метрического титрования по стандартной методике. Измерения ЭДС цепи

$\text{Ag, AgCl, | KCl}_{\text{нас}} || \text{H}_4\text{Y, KNO}_3, \text{Cd(NO}_3)_2 |$ стеклян. эл-д проводились с помощью иономера И-160, точность измерения составляла ± 1 мВ. Раствор титранта, потенциометрическая ячейка с рабочим раствором термостатировались при 298 К. Равно-

весие считалось установившимся, если измеряемое значение ЭДС не изменялось в пределах 0,0005 В в течение 5 мин. До и после опыта стеклянный электрод калибровали с помощью стандартных растворов HNO_3 (концентрации 0,01 моль/л) при значениях ионной силы 0,2; 0,5; 1,0 на фоне нитрата калия. Величины $E^0_{\text{каж}} = 391,38$ мВ и $\text{tg}\alpha = 59,15$ мВ/ед $\lg[\text{H}^+]$ рассчитывали по методу наименьших квадратов. В потенциометрическую

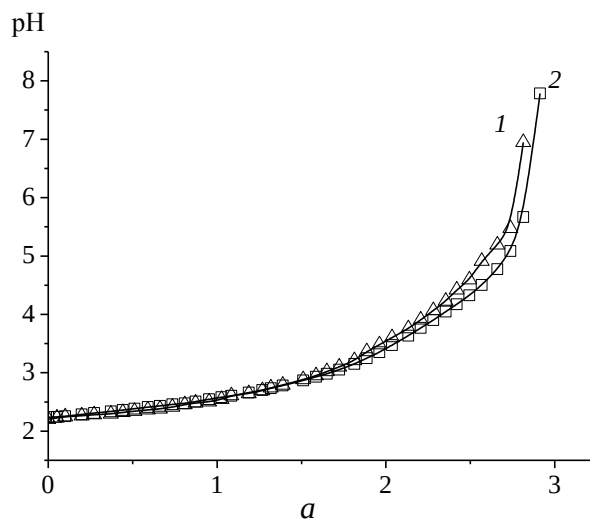


Рис. Кривые потенциометрического титрования в системе $\text{Cd}^{2+} - \text{КМАК}$: 1 - $\text{Cd}^{2+} : \text{L}^{3-} = 1:1$; 2 - $\text{Cd}^{2+} : \text{L}^{3-} = 1:2$; а – число молей KOH , добавленных на 1 моль H_3L

Fig. Curves of potentiometric titration in system $\text{Cd}^{2+} - \text{H}_3\text{L}$: 1 - $\text{Cd}^{2+} : \text{L}^{3-} = 1:1$; 2 - $\text{Cd}^{2+} : \text{L}^{3-} = 1:2$; а – number of KOH mol added per 1 mol of H_3L

ячейку помещали растворы нитрата кадмия и H_3L . Титрование полученного раствора проводили раствором KOH . Концентрационное соотношение металла к лиганду изменяли от 1:1 до 1:2, концентрация лиганда составляла примерно 0,005 моль/л. В процессе титрования значение pH изменяли от 2,3 до 8,0. На рисунке приведены кривые титрования в системе $\text{Cd}^{2+} - \text{КМАК}$ при различных соотношениях $\text{Cd}^{2+} : \text{L}^{3-}$.

Измерения тепловых эффектов проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура-время [7]. Навески взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью $5 \cdot 10^{-5}$ г.

Калориметрические измерения проводили по следующей методике: точную навеску раствора $\text{Cd(NO}_3)_2$ с концентрацией 0,5599 моль/кг раствора помещали в стеклянную ампулу. Раствор N,N-бис(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты с концентрацией 0,01 моль/л, нейтрализованный до pH 9,8-10,2 и содержащий поддерживающий электролит (KNO_3), помещали в калориметрический стакан. Измерялись тепловые эффекты смешения растворов при 298,15 К и значениях ионной силы

0.2; 0.5; 1.0. При тех же концентрационных условиях измерены теплоты разведения $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в растворах фонового электролита (KNO_3). Измене-

ния pH водного раствора фонового электролита при этом не происходило. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

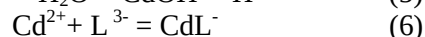
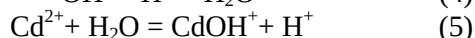
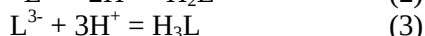
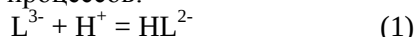
Энтальпии смешения растворов $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (0,5599 моль/кг раствора) с растворами N-(карбоксиметил)-аспарагиновой кислоты (H_3L) при 298,15 K

Table 1. The mixing enthalpies of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (0.5599 mol/kg of solution) with solutions of N-(carboxymethyl)aspartic acid (H_3L) at 298.15 K

Ионная сила	Навеска, г	$C^{\circ}_{\text{Cd}} \cdot 10^3$,	$C^{\circ}_{\text{L}} \cdot 10^2$	$C^{\circ}_{\text{H}^+} \cdot 10^2$	$\Delta_{\text{mix}}\text{H}$	$\Delta_{\text{dil}}\text{H}$
		моль/л			кДж/моль	
pH _{исх} 9,80-10,20						
0,2	0,17770	2,738	0,9998	-1,429	-15,958	-1,468± 0,060
	0,17995	2,773	1,000	-1,297	-15,233	
	0,18010	2,775	1,000	-1,297	-15,089	
0,5	0,17100	2,635	1,000	-1,428	-18,071	-1,750± 0,032
	0,17835	2,748	1,000	-1,259	-18,600	
	0,17960	2,768	1,000	-1,259	-18,000	
1,0	0,17190	2,649	0,9998	-1,429	-22,102	-1,881 ± 0,054
	0,16935	2,610	0,9973	-1,278	-22,514	
	0,16930	2,609	0,9973	-1,278	-22,259	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты pH метрического титрования были обработаны по схеме, учитывающей протекание следующих процессов:



Определение состава и констант устойчивости образующихся комплексов проводили путем обработки кривых титрования по программе «PHMETR», предназначенной для обработки данных потенциометрических измерений в системах с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [8, 9]. Наиболее вероятные значения констант кислотно-основного взаимодействия заимствованы из [4], констант гидролиза – из [10]. Оценочное значение lgK реакции (6) взято из работы [11], где определена lgK иона Pb^{2+} , так как константы устойчивости кадмия (II) с КМАК в литературе отсутствуют.

Полученное значение константы устойчивости приведено в табл. 2, как средневзвешенное из трех – пяти параллельных опытов. Погрешность определяли как вероятное отклонение среднего арифметического при доверительной вероятности 95%. Пересчет константы на нулевую ионную силу проводили по уравнению с одним индивидуальным параметром [12]. Значения константы, полученные при разных соотношениях металла и лиганда, вполне удовлетворительно согласуются между собой. Отклонения расчетных значе-

ний pH от экспериментальных во всем исследуемом интервале были знакопеременными и не превышали 0.02, что свидетельствует о надежности полученных результатов.

Устойчивость комплексов редкоземельных элементов с КМАК в среднем на два порядка выше устойчивости соответствующих комплексов с иминодиуксусной кислотой [13]. Являясь потенциально тетраденатным лигандом, КМАК в соединениях со щелочноземельными металлами (ЩЗМ) ее не реализует и выступает как триденатный [2].

Таблица 2

Логарифмы констант устойчивости Cd^{2+} с N-(карбоксиметил)аспарагиновой (H_3L) кислотой при 298,15 K

Table 2. Logarithm of stability constants of Cd^{2+} with N-(carboxymethyl) aspartic acid (H_3L) at 298.15 K

Процесс		Ионная сила I			
		0,2	0,5	1,0	
$\text{Cd}^{2+} + \text{L}^{3-} = \text{CdL}^-$	1:1	6,83 ± 0,10	6,73 ± 0,09	6,52 ± 0,09	8,38 ± 0,11
	1:2	6,82 ± 0,09	6,72 ± 0,07	6,53 ± 0,07	
Средневзвешенное значение		6,82 ± 0,04	6,73 ± 0,09	6,53 ± 0,10	

Аналогично и в комплексах с 3d-металлами (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота проявляет себя как триденатный лиганд: в координации участвует иминный атом азота и две карбоксилатные группы [15, 16]. С присоединением к аспарагиновой кислоте (Asp) последовательно одной ацетатной группировки (N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота, КМАК), а затем второй (N,N-бис(карбоксиметил)аспарагиновая кислота, БКАК) можно

заметить стабильный рост устойчивости комплексов кадмия на несколько порядков:

$$\lg\beta(\text{CdAsp}) = 4,58 < \lg\beta(\text{CdIda}) = 6.53 <$$

$$< \lg\beta(\text{CdKMAK}) = 8.38 < \lg\beta(\text{CdBKAK}) = 10.46 ;$$

тогда как основность донорного атома азота падает:

$$pK_2(\text{Ida}) = 9,80 > pK_2(\text{Asp}) = 9,71 >$$

$$> pK_3(\text{KMAK}) = 9,67 > pK_4(\text{BKAK}) = 9,18.$$

Такая зависимость видимо определяется увеличением дентатности лигандов в данных соединениях с двух (Asp) до четырех (BKAK).

Предварительный расчет для системы Cd - KMAK (H_3L) по программе RRSU показал, что при соотношении $\text{Cd}^{2+}:\text{L}^3=1:4$ в области $\text{pH} \geq 9,0$ в растворе на 100% присутствует комплекс CdL^- . При расчете реакции комплексообразования в системе $\text{Cd}^{2+} - \text{N}$ -(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (6) учитывались процессы протонирования (1-4) и гидролиза (5). Величины констант кислотно-основного взаимодействия в растворах N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты учитывались по данным [4], гидролиз иона Cd^{2+} – по [10], тепловые эффекты процессов кислотно-основного взаимодействия – по данным [5]. Значения H_w приведены в работе [14].

Расчет теплового эффекта образования комплекса CdL^- проводился с учетом поправок на протекание процессов (1) и (4), вклад которых составлял около 10 %.

$$\Delta H_{\text{CdL}^-} = (\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H) - \alpha_1 \Delta H_{\text{HL}^2-} - \alpha_4 \Delta H_w, \quad (7)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект смешения 0,01 М раствора KMAK, нейтрализованного до pH 10,00, с раствором $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; $\Delta_{\text{dil}}H$ – тепловой эффект разведения $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в растворах фоновых электролитов (KNO_3); $\alpha_1 \Delta H_{\text{HL}^2-}$ и $\alpha_4 \Delta H_w$ – поправки на тепловые эффекты процессов (1) и (4). Величины ΔH_{CdL^-} при нескольких значениях ионной силы приведены в табл. 3.

Таблица 3

Термодинамические характеристики образования комплексов Cd^{2+} с N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой при 298,15 К

Table 3. Thermodynamic characteristics of formation for the complexes of Cd^{2+} with N-(carboxymethyl) aspartic acid (H_3L) at 298.15 K

Процесс	Ионная сила	$-\Delta_r H$	$-\Delta_r G$	$\Delta_r S$ Дж/моль·К
		кДж/моль		
$\text{Cd}^{2+} + \text{L}^{3-} = \text{CdL}^-$	0	15,63±0,28	39,3±0,9	80±5
	0,2	14,49±0,36	38,9±0,9	82±3
	0,5	16,86±0,29	38,4±0,9	72±3
	1.0	21,06±0,22	37,2±0,9	54±3

Видно, что абсолютная величина теплового эффекта образования комплекса CdL^- увеличивается с ростом ионной силы. Изменение энтропии имеет положительное значение.

Изменение энтальпии в процессе (6) при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению с одним индивидуальным параметром [12].

Полная термодинамическая характеристика процессов комплексообразования в системе $\text{Cd}^{2+} - \text{H}_3\text{L}$ при нулевом и фиксированных значениях ионной силы получена впервые (табл. 3). Сравнение основных термодинамических характеристик комплексов Cd – Ida ($\lg\beta^0=6.53$; $\Delta H^0 = -6.28$ кДж/моль; $\Delta S^0=87$ Дж/моль·К) [17] и Cd – KMAK ($\lg\beta^0=8.38$; $\Delta H^0=-15.63$ кДж/моль; $\Delta S^0=80$ Дж/моль·К) показывает, что устойчивость комплексов контролируется в основном энтропийным фактором. Небольшое изменение энтальпии и положительное изменение энтропии характерно для образования в водном растворе связи центральных ионов 3d-металлов с атомами кислорода карбоксильных групп лигандов [15, 16]. Близость величин изменения энтропии двух сравниваемых комплексов может косвенно свидетельствовать об аналогии в их строении.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № П964/20.08.2009).

ЛИТЕРАТУРА

1. Горелов И.П., Никольский В.М. // Ж. неорг. химии. 1975. Т. 20. № 6. С.1722;
Gorelov I.P., Nikol'skiy V.M. // Zh. Neorg. Khim. 1975. V. 20. N 6. P.1722 (in Russian).
2. Никольский В.М. Особенности физико-химических свойств новых комплексов моноаминного типа и их комплексов. Дис...д.х.н. Тверь. 2005. 301 с.;
Nicol'skiy V.M. Features of physicochemical properties of new complexones of monoamine type and their complexes. Doctor dissertation for chemical science. Tver. Tver State Univ. 2005. 301 p. (in Russian).
3. Горелов И.П., Никольский В.М., Капустников А.И. // Ж. общ. химии. 1978. Т. 48. № 11. С. 2596;
Gorelov I.P., Nikol'skiy V.M., Kapustnikov A.I. // Zh. Obshch. Khim. 1978. V. 48. N 11. P. 2596 (in Russian).
4. Князева Н.Е., Никольский В.М., Алексеев В.Г., Рясенский С.С., Горелов И.П. // Ж. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 2. С. 262;
Knyazeva N.E., Nikol'skiy V.M., Alekseev V.G., Ryasenskiy S.S., Gorelov I.P. // Zh. Neorg. Khim. 2002. V. 47. N 2. P. 262. (in Russian).
5. Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Орлова Т.Д., Никольский И.М. // Ж. физич. химии. 2009. Т. 83. № 7. С. 120;
Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V., Orlova T.D., Nikol'skiy V.M. // Zh. Phizich. Khimii. 2009. V. 83. N 7. P. 120 (in Russian).
6. Никольский В.М., Горелов И.П. // Ж. неорг. химии. 1975. Т. 20. № 7. С. 1722;
Nicol'skii V.M., Gorelov I.P. // Zh. Neorg. Khimii. 1975. V. 20. N 7. P. 1722 (in Russian).
7. Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Литвиненко В.Э. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 38-41

- Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V., Litvinenko V.E.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 5. P. 38-41 (in Russian).
8. **Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.** В сб.: Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. 1985. С.219-226;
Borodin V.A., Vasil'ev V.P., Kozlovskii E.V. Mathematical problems of chemical thermodynamics. Novosibirsk: Nauka. 1985. P.219-226 (in Russian).
 9. **Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.** // *Ж. неорг. химии.* 1986. Т. 31. № 1. С. 10;
Borodin V.A., Kozlovskiy E.V., Vasil'ev V.P. // *Zh. Neorg. Khimii.* 1986. V. 31. N 1. P. 10 (in Russian).
 10. **Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.** Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1979. 192 с.;
Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. M.: Atomizdat. 1979. 192 p. (in Russian).
 11. **Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Никольский В.М.** // *Координац. химия.* 2007. Т. 33. № 6. С. 411;
 - Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V., Nikol'skiy V.M.** // *Koord. Khimiya.* 2007. V. 33. N 6. P. 411 (in Russian).
 12. **Васильев В.П.** Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа. 1982. 320 с.;
Vasil'ev V.P. Thermodynamic properties of electrolyte solutions. M.: Vysshaya shkola. 1982. 320 p. (in Russian).
 13. **Никольский В.М., Горелов И.П.** // *Ж. неорг. химии.* 1976. Т. 21. № 6. С. 1628;
Nicol'skiy V.M., Gorelov I.P. // *Zh. Neorg. Khimii.* 1976. V. 21. N 6. P. 1628 (in Russian).
 14. **Васильев В.П., Шеханова Л.Д.** // *Ж. неорг. химии.* 1974. Т. 19. № 11. С. 2969;
Vasil'ev V.P., Shekhanova L.D. // *Zh. Neorg. Khim.* 1974. V. 19. N 11. P. 2969 (in Russian).
 15. **Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.** Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 544 с.;
Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. Complexones and metal complexanates. M.: Khimiya. 1988. 544 p. (in Russian).
 16. **Andereg H.** // *Helv. Chem.* 1968. V. 51. N 8. P. 1833.
 17. **Martell A.E., Plumb R.C.** // *J. Phys. Chem.* 1952. V. 52. P. 993.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра аналитической химии

УДК 544.653:547.979.733

И.А. Попов*, В.И. Парфенюк**, А.С. Семейкин****

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЦЕПИ БОКОВЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ТЕТРАКИС(4'-АЛКОКСИФЕНИЛ)ПОРФИНОВ В ДИХЛОРМЕТАНЕ

(*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,

**Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: vip@isc-ras.ru

Исследовано влияние боковых заместителей тетраakis(4'-алкоксифенил)порфинов на емкость двойного электрического слоя и сопротивление раствора исходных веществ в дихлорметане. Экспериментальные данные получены методом электродного импеданса с применением модели смешанной кинетики. Установлено, что увеличение длины углеводородной цепи алкокси-заместителей приводит к уменьшению как проводимости раствора, так и максимумов емкости двойного электрического слоя, соответствующих процессам окисления органического лиганда.

Ключевые слова: тетраakis(алкоксифенил)порфирин, электродный импеданс, емкость двойного электрического слоя

ВВЕДЕНИЕ

Уникальное строение и, подчас, неожиданные свойства порфиринов определяют неослабевающий интерес к этим объектам исследования химиков, физиков, биологов, представителей дру-

гих областей знаний. К порфиринам относят два природных биологически активных соединения: хлорофилл и гемм крови, функционирование которых в зеленых листьях и в крови животных организмов определяет возможность их существования и развития. Однако, несмотря на наличие

многочисленных работ, многие свойства порфиринов установлены лишь качественно. Это обусловлено разными причинами. Например, слабой растворимостью порфиринов в большинстве растворителей [1], специфическим поведением адсорбированных молекул на границе раздела фаз [2], формированием надмолекулярных агрегатов с их участием [3] и др. При этом наличие в молекуле порфирина нескольких реакционных центров и возможность введения различных заместителей позволяет изменить реакционную активность молекулы и другие ее свойства.

Несмотря на успехи в синтезе новых производных порфиринов, одним из наиболее доступных синтетических порфиринов остается тетрафенилпорфин (ТРП). Для создания материалов для химических источников тока [4], сенсоров [5-7], фотоэлементов [8] существенное значение имеют электрохимические [9] и электрокаталитические [10] свойства этих соединений.

Данная работа посвящена исследованию влияния боковых заместителей тетраakis(4'-бутоксифенил)порфина и тетраakis(4'-декаоксифенил)порфина на их электрохимические свойства и различные параметры двойного электрического слоя (ДЭС) на платиновом электроде в дихлорметане.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез тетраakis-(алкоксифенил)порфинов (рис. 1(б)): в колбу с насадкой Дина-Старка, обратным холодильником, капельной воронкой и подводом воздуха помещали 300 мл смеси изомерных ксилолов и 9,6 г (~3%) хлоруксусной кислоты. Содержимое колбы нагревали до кипения и при постоянном пропускании тока воздуха из капельной воронки за 20 мин добавляли раствор 0,072 моль алкоксибензальдегида и 5,0 мл (0,072 моль) пиррола в 50 мл ксилола. Реакционную смесь кипятили еще 1,5 ч при пропускании воздуха. По охлаждении полученную смесь нейтрализовали 25%-ным раствором аммиака до перехода окраски с зеленой до красно-коричневой и отгоняли ксилол с водяным паром. Твердый остаток отфильтровывали, высушивали, растворяли в хлороформе и хроматографировали на оксиде алюминия II степени активности по Брокману, элюируя хлороформ. Первую красную зону порфирина собирали, упаривали до минимального объема и осаждали метанолом. Для дальнейшей очистки порфирин растворяли в минимальном объеме бензола и повторно хроматографировали на силикагеле, элюируя бензолом. Выход составил 34 и 20 % для Т(р-ОС₄H₉)PP и Т(р-ОС₁₀H₂₁)PP соответственно [11].

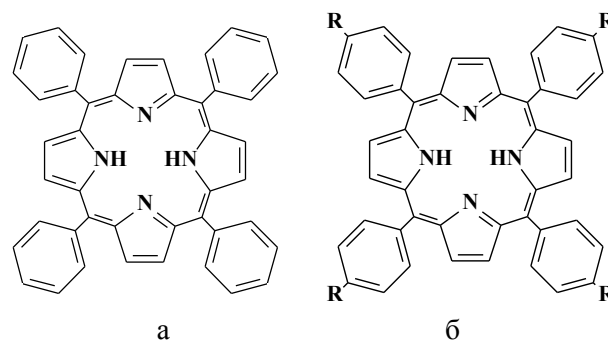


Рис. 1. Структурная формула тетрафенилпорфина(а) и тетраakis(4'-алкоксифенил)порфина(б): R = -ОС₄H₉ или -ОС₁₀H₂₁
Fig. 1. The molecule structure of tetraphenylporphyrin (a) and tetrakis (4'-alkoxyphenyl) porphyrin (b): R = -ОС₄H₉ or -ОС₁₀H₂₁

Для проведения исследований готовили 2·10⁻⁴М растворы исследуемых порфиринов в дихлорметане (DCM; CH₂Cl₂), содержащие 0.02М перхлората тетрабутиламмония (ТВАР) в качестве фонового электролита. Взвешивание навески порфирина производили на электронных аналитических весах «Sartorius» ME215S (погрешность измерения массы составляла не более 3%). Очистку растворителя проводили по методике [12].

Электрохимическая ячейка, использованная для импедансных измерений, представляет термостатированный стеклянный сосуд с исследуемым раствором, в котором на расстоянии 5 мм друг напротив друга размещены платиновый рабочий и вспомогательный (из платинированной платины) электроды. В качестве рабочего электрода использовали платиновый стержень диаметром 2,5 мм, запрессованный во фторопластовую втулку с внешним диаметром 10 мм. Жесткое крепление рабочего электрода в ячейке обеспечено при помощи фторопластовой крышки. Применение вспомогательного электрода из платинированной платины в виде диска диаметром 25 мм позволяет пренебречь его емкостью вследствие большой поверхности.

Измерения электрохимического импеданса выполнены при помощи анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron 1260A. В процессе эксперимента потенциал рабочего электрода изменяли в области -1÷1.2 В относительно вспомогательного электрода. Амплитуда синусоидального измерительного напряжения составляла величину 10 мВ в диапазоне частот от 0.1 до 10⁶ Гц. Двухэлектродная электрохимическая ячейка подключалась к измерительному прибору по четырехпроводной схеме, что позволило исключить влияние токопроводящих проводов на величину полного импеданса системы. Полученные результаты анализировали при помощи программы ZView 2 [13]. Значения элементов эквивалентных схем, полученные в нескольких опытах,

усреднялись. Погрешности полученных экспериментальных величин составили 0,5% для сопротивления раствора и не более 3% для емкости.

Воспроизводимость результатов, в частности, обеспечивалась соблюдением процедуры подготовки рабочего электрода. Рабочую зону рабочего электрода перед каждым экспериментом обезжиривали спиртом, тщательно промывали дистиллированной водой, полировали, промывали исследуемым раствором, погружали в ячейку.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов порфиринов до и после электрохимического эксперимента регистрировали на спектрофотометре "Varian Cary 50" (Австралия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Доступная для электрохимических исследований область потенциалов (электрохимическое окно) ограничена потенциалами, при которых наблюдается резкое увеличение тока в положительных и отрицательной областях потенциалов. За пределами этих значений исследуемые электрохимические реакции уже нельзя изучать классическими методами электрохимии [14]. Исследования растворов изучаемых порфиринов в дихлорметане показали, что электрохимическое окно, ограниченное потенциалами электрохимического окисления и восстановления растворителя и фонового электролита, находится в диапазоне от -1.7 до +1.7 В. При этом внутри электрохимического окна оказываются потенциалы, характерные для окислительно-восстановительных процессов некоторых порфиринов [15]. На ЭСП растворов порфиринов положение и интенсивность полос поглощения в результате электрохимического эксперимента не изменяется (рис. 2).

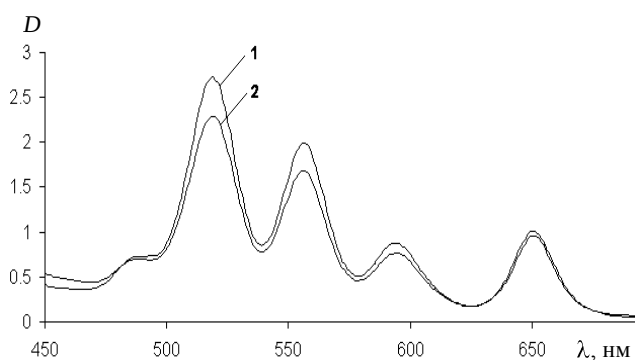


Рис. 2. Электронные спектры поглощения порфиринов в CH_2Cl_2 (0,02M ТВАР): 1 - T(p-OC₄H₉)PP; 2 - T(p-OC₁₀H₂₁)PP
Fig. 2. UV-visible absorption spectra of porphyrins in CH_2Cl_2 (0.02M ТВАР): 1 - T(p-OC₄H₉)PP; 2 - T(p-OC₁₀H₂₁)PP

Типичный годограф импеданса, полученный для всех исследуемых систем (рис. 3), можно разделить на два участка: полуокружность в высокочастотной области, соответствующая элек-

трохимической стадии процесса, и линейный участок, отвечающий за диффузионные ограничения.

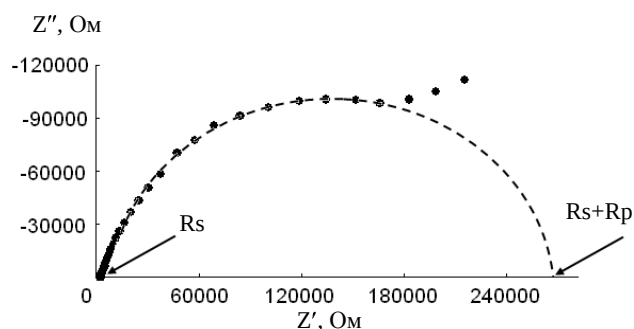


Рис. 3. Типичный годограф импеданса
Fig. 3. A typical hodograph of impedance

При моделировании эквивалентных схем замещения наиболее адекватное описание годографа импеданса данных систем получается при применении модели смешанной кинетики. Данная модель (рис. 4) включает в себя сопротивление раствора $R_s(R_1)$, емкость двойного электрического слоя, представленная элементом постоянной фазы (CPE), параллельно с которой, в свою очередь, соединены фарадеевское сопротивление электрохимической реакции $R_p(R_2)$ и диффузионное сопротивление Варбурга $W_s(W_1)$.

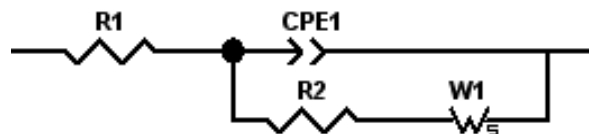


Рис. 4. Эквивалентная схема замещения для смешанной кинетики
Fig. 4. The equivalent circuit of substitution for mixed kinetics

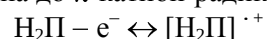
Для пересчета значений элемента CPE на действительную емкость двойного электрического слоя (C_{dl}) использовали формулу:

$$C_{dl} = C_{CPE} \omega_{max}^{(1-P)}, \quad (1)$$

где C_{CPE} – емкость, рассчитанная для элемента постоянной фазы; ω_{max} – циклическая частота, соответствующая максимуму полуокружности на годографе; P – коэффициент, показывающий отклонение CPE от идеальной емкости ($-1 < P < 1$).

На зависимостях $C(U)$ в области положительных потенциалов для каждого исследуемого вещества наблюдается по два максимума емкости ДЭС (рис. 5), которые, скорее всего, соответствуют процессам окисления органического лиганда.

Из анализа циклических вольтамперограмм [16] следует, что первый пик, как правило, характеризует одноэлектронное окисление молекулы порфирина до π -катион-радикала:



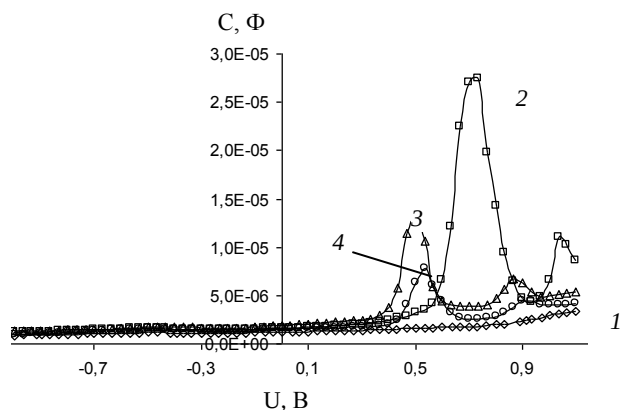
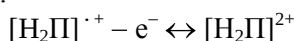


Рис. 5. Зависимости емкости ДЭС от потенциала: 1 - DCM, 2 - TPP, 3 - T(p-OC₄H₉)PP, 4 - T(p-OC₁₀H₂₁)PP
Fig. 5. Dependence of capacity of electric double layer on potential: 1 - DCM, 2 - TPP, 3 - T(p-OC₄H₉)PP, 4 - T(p-OC₁₀H₂₁)PP

Второй пик соответствует дальнейшему одноэлектронному окислению π -катион-радикала до дикатиона:



При адсорбции ионов на поверхности электрода емкость двойного слоя возрастает вследствие уменьшения расстояния между «обкладками конденсатора», образованными поверхностью электрода и условной плоскостью, на которой располагаются центры адсорбированных ионов.

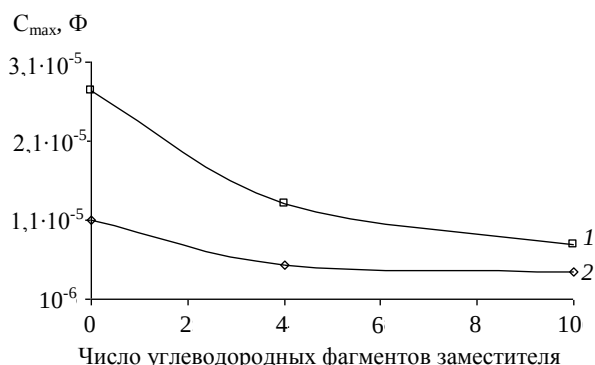


Рис. 6. Зависимости максимумов емкости от длины углеводородных заместителей: 1 - первое окисление, 2 - второе окисление
Fig. 6. Dependence of capacity maxima on the length of the hydrocarbon substitutes: 1 - the first oxidation, 2 - the second oxidation

Установлено, что величина емкости падает с возрастанием длины углеводородного фрагмента

в *пара*-фенольных положениях (рис. 6), что говорит о структурировании ДЭС молекулами порфиринов.

Уменьшение емкости ДЭС зависит от стерических факторов, связанных с геометрическими параметрами молекул исследованных порфиринов. Во-первых, рост углеводородных боковых заместителей приводит к увеличению расстояния между «обкладками модельного конденсатора», с помощью которого описывается емкость двойного электрического слоя. Во-вторых, на скорость необратимых электрохимических реакций, в которых участвуют заряженные частицы, большое влияние оказывает изменение приэлектродной концентрации этих частиц. Увеличение размеров порфирина приводит к уменьшению концентрации адсорбированных ионов в приэлектродном пространстве.

В области отрицательных потенциалов лишь при потенциале -0,5 В наблюдаются слабо выраженные максимумы (табл. 1).

Так как данное явление наблюдается и в безпорфириновой среде, то нельзя относить данные максимумы к влиянию непосредственно органических лигандов на структуру ДЭС.

Что касается сопротивления раствора, то тут прослеживается закономерность, которая показывает, что оно увеличивается с ростом бокового заместителя (табл. 2).

Таблица 1

Емкость ДЭС в отрицательной области потенциалов
Table 1. Capacity of electric double layer in area of negative potential

Порфирин	Емкость ДЭС (Ф·10 ⁶) при различных потенциалах						
	-0,8 В	-0,6 В	-0,5 В	-0,4 В	-0,3 В	-0,2 В	0 В
DCM	0,97	1,09	1,16	1,10	1,08	1,12	1,22
TPP	1,32	1,53	1,59	1,53	1,44	1,47	1,60
T(p-OC ₄ H ₉)PP	1,42	1,59	1,69	1,68	1,62	1,60	1,87
T(p-OC ₁₀ H ₂₁)PP	1,17	1,46	1,56	1,51	1,47	1,51	1,56

Это также можно связать с размерами молекул. Следует отметить, что в положительной области потенциалов сопротивление растворов ниже, чем в отрицательной, что, скорее всего, связано с образованием ион-радикальных форм порфиринов.

Таблица 2

Зависимость сопротивления раствора от потенциала
Table 2. The dependence of solution resistance on the potential

Порфирин	Сопротивление раствора (Ом) при различных потенциалах										
	-1 В	-0,8 В	-0,6 В	-0,4 В	-0,2 В	0 В	0,2 В	0,4 В	0,6 В	0,8 В	1 В
TPP	6458	6465	6471	6488	6498	6501	6470	6442	6370	6340	6320
T(p-OC ₄ H ₉)PP	7130	7186	7228	7272	7316	7332	7296	7221	7147	7095	7060
T(p-OC ₁₀ H ₂₁)PP	7437	7459	7481	7515	7565	7589	7579	7555	7501	7458	7424

ЛИТЕРАТУРА

1. **Березин Б.Д.** Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд. 2010. 424 с.;
Berezin B.D. Macrocyclic effect and the structural chemistry of porphyrins. M.: Krasand. 2010. 424 p. (in Russian).
2. **Bin Su, Fei Li, Raheleh Partovi-Nia, Claude Gros, Jean-Michel Barbe, Zdenek Same, Hubert H. Girault** // Chem. Commun. 2008. P. 5037–5038.
3. **Sayaka Wada, Kazuhiko Fujiwara, Hideaki Monjushiro, Hitoshi Watarai** // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P.1-12.
4. **Sano A., Maruyama S.** United States Patent №7927762. PCT Pub.No.: WO2006/008929; PCT Pub. Date: January 26. 2006.
5. **Chaniotakis N., Park S., Meyerhoff M.** // Anal. Chem. 1989. V. 61. P. 566-570.
6. **Malinowska E., Meyerhoff M. E.** // Anal. Chim. Acta. 1995. P. 33-43.
7. **Rishi K. Jain and Andrew D. Hamilton** // Organic Letters. 2000. V. 2. P. 1721-1723.
8. **Matthew L., Farshad J.** United States Patent № 7655961. PCT Pub.No.: US2004/032399; PCT Pub. Date: September 29. 2004.
9. **Базанов М.И., Филимонов Д.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 11-15;
Bazanov M.I., Philimonov D.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 11-15 (in Russian).
10. **Носков А.В., Тесакова М.В., Попов И.А., Парфенюк В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 53-58;
Noskov A.V., Tesakova M.V., Popov I.A., Parphenyuk V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 53-58 (in Russian).
11. **Быкова В.В., Усольцева Н.В., Семейкин А.С., Ананьева Г.А., Карманова Т.В.** // Жидк. кристаллы и их практ. использование. 2007. Т. 4(22). С. 67-74;
Bykova V.V., Usoltseva N.V., Semeiykin A.S., Ananieva G.A., Karmanova T.V. // Zhidk. kristally i ikh prakt. ispolzovanie. 2007. V. 4(22). P. 67-74 (in Russian).
12. **Гордон А., Форд Г.** Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541с.;
Gordon A., Ford G. Guide of chemist. M.:Mir. 1976. 541 p. (in Russian).
13. Zplot for Windows. Electrochemical Impedance Software. Operating Manual version 2.4. Scribner Associates, Inc. 2001.
14. **Бейзер М., Лунд Х.** Органическая электрохимия. М.: Химия. 1988. 469 с.;
Baiyzer M., Lund Kh. Organic Electrochemistry. M.: Khimiya. 1988. 469 p. (in Russian).
15. **Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R.** The Porphyrin Handbook: Database of Redox Potentials and Binding Constants. Academic Press. 2000. V. 9. 218 p.
16. **Kadish K.M, Morrison M.M.** // J. American Chemical Society. 1975. V. 98. P. 3326-3328.

С.В. Кочнев, Т.Г. Черкасова

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСОВ ИЗОТИОЦИАНАТОВ МАРГАНЦА(II), КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

(Кузбасский государственный технический университет)
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Процессы термического разложения новых координационных соединений состава $[Me(KPL)_4(NCS)_2]$ ($Me = Mn(II)$ - I, $Co(II)$ - II, $Ni(II)$ - III, $KPL = \epsilon$ -капролактam) исследованы термогравиметрическим и ИК-спектроскопическим методами анализа.

Ключевые слова: комплексные соединения, изотиоцианаты, марганец (II), кобальт (II), никель (II), термическое разложение

ВВЕДЕНИЕ

Одной из перспективных областей исследований является низкотемпературный синтез оксидных систем методом термического разложения координационных соединений-прекурсоров. Термолиз комплексных солей позволяет получать полупроводниковые пленки при более низких температурах, при этом возрастают качество и воспроизводимость покрытий [1].

В продолжение изучения строения и свойств псевдогалогенидных комплексов [2-6] нами получены новые координационные соединения состава $[Me(KPL)_4(NCS)_2]$ ($Me = Mn^{2+}$ (I), Co^{2+} (II), Ni^{2+} (III), $KPL = \epsilon$ -капролактam) [7, 8] и изучены процессы термолиза данных соединений в инертной атмосфере и на воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза являлись: роданид бария(II) («х.ч.»), сульфаты марганца(II) («х.ч.»), кобальта(II) («х.ч.»), никеля(II) («х.ч.»), ϵ -капролактam («х.ч.»).

Роданиды металлов были получены по обменной реакции их сульфатов с роданидом бария. Навески роданида соответствующего металла и ϵ -капролактама (молярное соотношение 1:4), растворяли в минимальном объеме воды, полученные растворы оставляли кристаллизоваться на 2-4 дня. Выделившиеся кристаллы отделяли от маточного раствора вакуумным фильтрованием.

Термогравиметрический анализ проведен на дериватографе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в интервале температур 20-1000°C при скорости нагрева 10 град/мин, ИК спектры соединений сняты на спектрофотометре Инфралюм-ФТ 801 в интервале частот 500-4000 cm^{-1} . Образцы готовили прессованием в виде таблеток с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные комплексы представляют собой прозрачные кристаллы (I – бесцветные, II –

фиолетовые, III – зеленые), хорошо растворимые в воде, этиловом спирте, ацетоне, диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

Кривые нагревания комплексов в инертной атмосфере имеют сходный характер. Соединения I, II плавятся при температуре 164°C и 137°C соответственно, при плавлении потери массы не происходит. Соединение III плавится с разложением при 202°C.

Таблица 1

Результаты термического анализа комплексов состава $[Co(KPL)_4(NCS)_2]$ при нагревании в атмосфере аргона

Table 1. Results of the thermal analysis of complexes $[Co(KPL)_4(NCS)_2]$ at heating in argon medium

Комплекс Me	Mn	Co	Ni
t_n разложения, °C	170	140	150
$t_n - t_k$ эффекта, °C	170-370	140-350	150-310
$t_{мин}$ эндоэффекта, °C	266,4	-	267,6
Скорость разложения, %/мин	4,05	3,57	4,25
Δt , %	80,9	75,06	67,94
Протекающие процессы	- 4(ϵ -C ₆ H ₁₁ NO)	- 4(ϵ -C ₆ H ₁₁ NO)	- 4(ϵ -C ₆ H ₁₁ NO)
Остаточная масса образца при 1000°C, %	5,62	3,32	3,9

В инертной атмосфере разложение характеризуется эндо- и экзоэффектами на кривой ДСК в интервале температур 150-370°C, сопровождающимися резкой потерей массы образцов. Эти эффекты характеризуют разложение комплексов с отщеплением четырех молекул ϵ -капролактама. Для соединения I при нагревании до 370°C потеря массы составляет 80,90%, рассчитанная исходя из брутто-формулы массовая доля ϵ -капролактама в комплексе 72,56%. Соединение II при нагревании до 350°C теряет 75,06% массы (массовая доля

ε-капролактама в комплексе 72,10%) (рис. 1). Соединение III при нагревании до 325°C теряет 67,94% массы (массовая доля ε-капролактама в комплексе 72,13%). Результаты термического ана-

лиза соединений I-III при нагревании от 20 до 1000°C в инертной атмосфере представлены в табл. 1

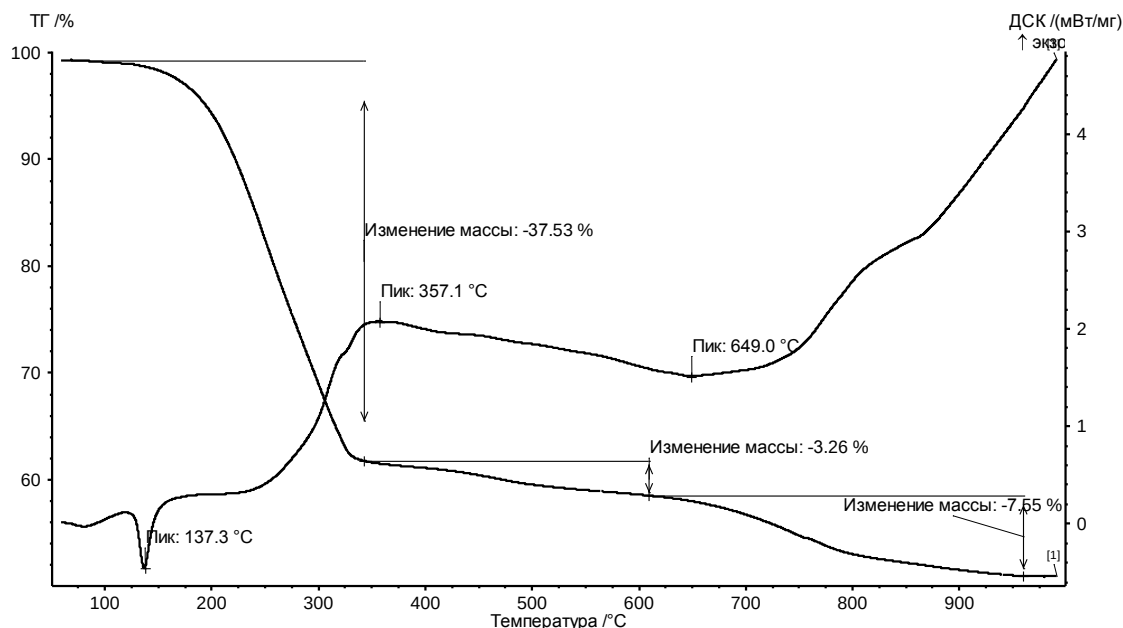


Рис. 1. Кривые нагревания комплекса $[\text{Co}(\text{KPII})_4(\text{NCS})_2]$ в инертной атмосфере (аргон)
Fig. 1. Heating curves of complex $[\text{Co}(\text{KPII})_4(\text{NCS})_2]$ in inert medium (argon)

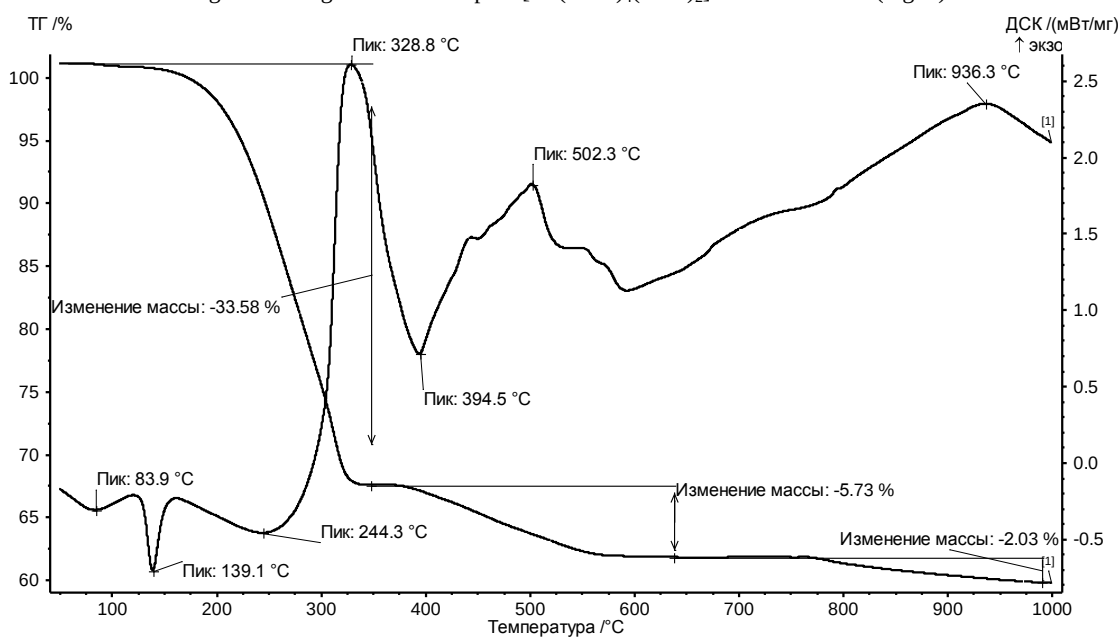


Рис. 2. Кривые нагревания комплекса $[\text{Co}(\text{KPII})_4(\text{NCS})_2]$ на воздухе
Fig. 2. Heating curves of complex $[\text{Co}(\text{KPII})_4(\text{NCS})_2]$ in air

При нагревании веществ на воздухе протекают сходные процессы (табл. 2, рис. 2). Тепловые эффекты на кривых ДСК в интервале температур 150-350°C, сопровождающиеся потерей массы образцов, характеризуют отщепление 4 молекул ε-капролактама; затем в интервале 350-900°C происходит разложение тиоцианатных групп и окисление продуктов термоллиза комплекса.

Для интерпретации протекающих процессов были сняты ИК спектры продуктов термоллиза на воздухе при 350°C. Значительное понижение интенсивности характеристической полосы поглощения $\nu(\text{CO})$ [9] свидетельствует об отщеплении молекул ε-капролактама при данной температуре (рис. 3, 4).

Таблица 2

Результаты термического анализа комплексов состава $[\text{Co}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$ при нагревании на воздухе
 Table 2. Results of the thermal analysis of complexes $[\text{Co}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$ at air heating

Комплекс Me	Mn		Co		Ni	
t_n разложения, °C	200	375	150	370	200	310
$t_n - t_k$ эффекта, °C	200-350		150-350		200-310	
Скорость разложения, %/мин	4,69		3,36		6,23	
Δm , %	70,39	13,61	67,16	15,52	68,54	14,25

Протекающие процессы	$-4(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$ разложение тиоционатных групп и окисление продуктов термолитиза	$-4(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$ разложение тиоционатных групп и окисление продуктов термолитиза	$-4(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$ разложение тиоционатных групп и окисление продуктов термолитиза
Остаточная масса образца при 1000°C, %	16,07	17,32	21,39

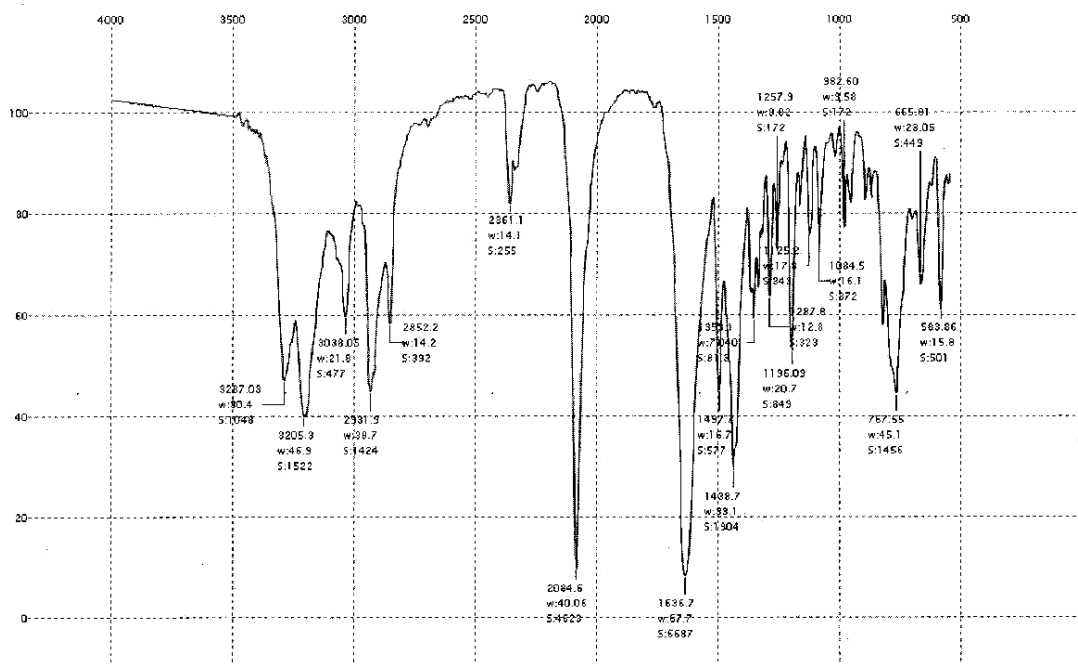


Рис. 3. ИК спектр соединения $[\text{Co}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$ при 25 °C
 Fig. 3. IR spectrum of compound $[\text{Co}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$ at 25 °C

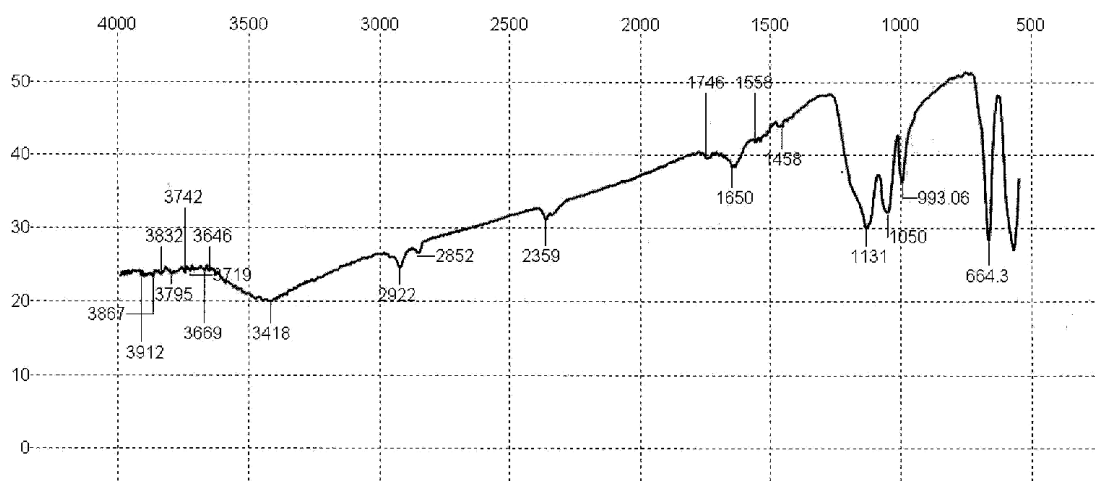


Рис. 4. ИК спектр продуктов термолитиза соединения $[\text{Co}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$ при 350 °C
 Fig. 4. IR spectrum of thermolysis products of compound $[\text{Co}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$ at 350 °C

Обнаружено, что при 120°C соединение III необратимо изменяет окраску с фиолетовой на синюю; предположительно, это связано с изменением структуры комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л.** Патент РФ № 2055948. 1996;
Faiyner N.I., Rumyantsev Yu.M., Kosinova M.L. RF patent N 2055948. 1996 (in Russian).
2. **Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Исакова И.В., Татарина Э.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 35-38;
Cherkasova E.V., Cherkasova T.G., Isakova I.V., Tatarinova E.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 35-38 (in Russian).
3. **Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 21-23;
Cherkasova E.V., Cherkasova T.G., Tatarinova E.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 21-23 (in Russian).
4. **Черкасова Е.В., Патраков Ю.Ф., Трясунов Б.Г., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С.** // Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54. № 10. С. 1700-1704;
Cherkasova E.V., Patrakov Yu.F., Tryasunov B.G., Cherkasova T.G., Tatarinova E.S. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2009. V. 54. N 10. P. 1700-1704 (in Russian).
5. **Черкасова Е.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г.** // Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 315-320;
Cherkasova E.V., Peresyapkina E.V., Virovets A.V., Cherkasova T.G. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2009. V. 54. N 2. P. 315-320 (in Russian).
6. **Черкасова Т.Г., Зубов К.С.** // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. № 12. С. 1978-1987;
Cherkasova T.G., Zubov K.S. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2004. V. 49. N 12. P. 1978-1987 (in Russian).
7. **Кочнев С.В.** // Вестник КузГТУ. 2010. Т. 80. № 4. С. 121;
Kochnev S.V. // Vestnik KuzGTU 2010. V. 80. N 4. P. 121 (in Russian).
8. **Кочнев С.В.** // Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 89-91;
Kochnev S.V. // Polzunovskiy vestnik. 2010. N 3. P. 89-91 (in Russian).
9. **Наканиси К.** Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир. 1965. 216 с.;
Nakanisi K. Infrared spectra and organic compounds structure. M.: Mir. 1965. 216 p. (in Russian).

Кафедра химии и технологии неорганических веществ

УДК 544.344.012-14, 544.3.032.4

И.А. Семёнов, Д.Н. Ситников, А.А. Романовский, Б.А. Ульянов

РАСТВОРИМОСТЬ И РАВНОВЕСИЕ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ МЕТАНОЛА С *n*-ПЕНТАНОМ, *n*-ГЕКСАНОМ И *n*-ГЕПТАНОМ

(Ангарская государственная техническая академия)
e-mail: semenov_ia82@mail.ru

*В статье приведены равновесные составы фаз в системах жидкость–жидкость, представляющих собой бинарные смеси метанола с *n*-пентаном, *n*-гексаном и *n*-гептаном. Для рассматриваемых систем рассчитаны параметры бинарного взаимодействия модели NRTL и определены их температурные зависимости.*

Ключевые слова: равновесие жидкость–жидкость, метанол–*n*-пентан, метанол–*n*-гексан, метанол–*n*-гептан, модель NRTL

Системы, состоящие из метанола, парафиновых углеводородов и воды, имеют важное практическое значение. Эти системы получаются, например, при производстве метилтретбутилового эфира (МТБЭ) на стадии извлечения метанола из отработанной бутан-бутиленовой фракции (ББФ). Аналогичные системы получаются также при выделении алканов из различных смесей путем азеотропной ректификации с метанолом [1]. Расчет таких процессов требует знания взаимной раство-

римости компонентов и равновесия сосуществующих фаз.

Термодинамическое равновесие в системах жидкость – жидкость может быть описано следующими равенствами для всех компонентов:

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II}, \quad (1)$$

где γ_i – коэффициент активности *i*-го компонента в жидкой фазе, x_i – мольная доля *i*-го компонента в жидкой фазе, I и II – номер жидкой фазы, соответственно.

Коэффициенты активности компонентов соотносятся с функцией избыточной молярной энергии Гиббса g^{EX} как [2, 3]:

$$\ln \gamma_i = \frac{g^{EX}}{RT} - \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial g^{EX}/RT}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq i,j}} \cdot x_j, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К; P – давление, Па.

Существует большое количество моделей, позволяющих описать вид функции $g^{EX} = f(T, P, x_1 \dots x_N)$. Для систем жидкость – жидкость наиболее часто используется модель локального состава NRTL, связывающая g^{EX} с параметрами бинарного взаимодействия компонентов τ_{ij} и τ_{ji} и параметрами упорядоченности распределения молекул в растворе $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Для бинарных смесей уравнения модели NRTL имеют вид:

$$\frac{g^{EX}}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + G_{12} x_1} \right), \quad (3)$$

где $G_{12} = \exp -\alpha_{12} \tau_{12}$ и $G_{21} = \exp -\alpha_{21} \tau_{21}$.

Параметры τ_{12} и τ_{21} являются температурно-зависимыми функциями. Их оценка для систем жидкость – жидкость проводится по экспериментальным данным о растворимости компонентов друг в друге. При этом для нахождения значений одной пары параметров при заданной температуре необходимы данные о составе двух равновесных фаз, образующихся при расслоении гетерогенной смеси. Значение параметра α_{12} (α_{21}) зависит от природы компонентов смеси и, в большинстве случаев, принимается на основе рекомендаций в диапазоне от 0,2 до 0,47 [2].

Имеются простые экспериментальные методы, позволяющие без проведения анализа состава образующихся при расслоении равновесных фаз получить данные о растворимости двух компонентов друг в друге. Одним из них является метод титрования гетерогенной смеси заданного состава одним из компонентов до образования гомогенного раствора. Этот способ при достаточно простом аппаратном оформлении эксперимента дает удовлетворительную точность для компонентов с частичной смешиваемостью друг в друге и температур, далеких от критических температур растворимости.

С помощью этого метода нами была изучена растворимость метанола в *n*-пентане, *n*-гексане и *n*-гептане при разных температурах. В качестве сосуда использовалась стеклянная делительная воронка объемом 130 мл, которая поме-

щалась в ячейку из органического стекла и термостатировалась (рис. 1).

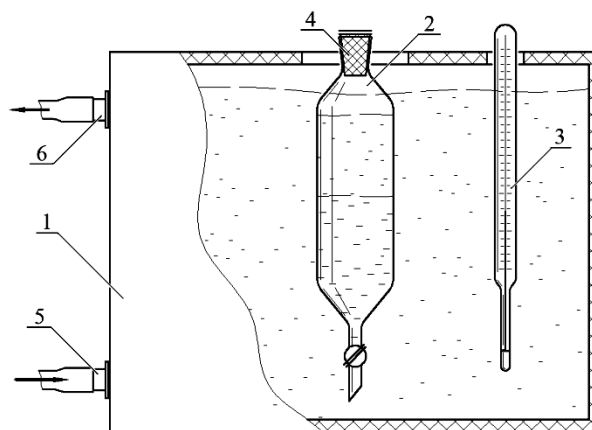


Рис. 1. Схема установки для определения взаимной растворимости компонентов: 1 – термостатирующая ячейка; 2 – делительная воронка; 3 – термометр; 4 – пробка; 5 и 6 – патрубки для подвода и отвода термостатирующей жидкости. Fig. 1. The set up scheme for determination of component mutual solubility: 1 - thermo stated cell, 2 – separating funnel, 3 – thermometer, 4 – a rubber stopper; 5 and 6 – pipe connections for thermostat liquid

Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1^\circ\text{C}$. В делительную воронку заливали определенное количество гетерогенной смеси метанола и углеводорода известного состава и выдерживали в термостатирующей ячейке до выравнивания температуры. После этого из бюретки небольшими порциями добавляли метанол или соответствующий алкан вплоть до исчезновения расслоения и появления однородности и прозрачности раствора. Каждое такое добавление сопровождалось интенсивным и продолжительным встряхиванием полученной смеси с последующим ее отстаиванием в термостатирующей ячейке.

По количеству израсходованного компонента определяли состав смеси в точке гомогенности. После этого термостат настраивали на другую температуру и опыт повторяли.

Для оценки точности результатов экспериментов их сравнивали с данными о растворимости рассматриваемых компонентов, полученными разными способами. Так для системы метанол – *n*-пентан были использованы данные, приведенные в [4–7], для смеси метанол – *n*-гексан [1, 6, 8–17] для смеси метанол – *n*-гептан [6, 9, 14, 16, 18, 19].

Сравнительный анализ показал, что полученные нами результаты хорошо согласуются с аналогичными данными из различных литературных источников. На рис. 2–4 точками обозначены экспериментальные составы бинарных смесей на границе гомогенной и гетерогенной областей при разных температурах.

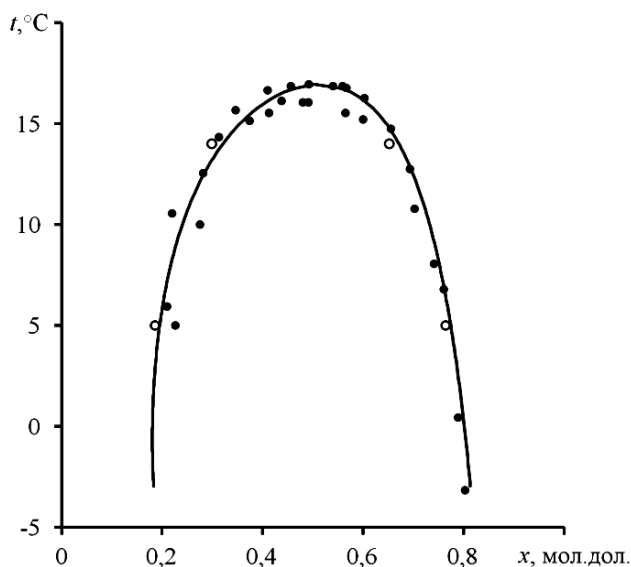


Рис. 2. Диаграмма растворимости метанола в *n*-пентане
(○ – данные, полученные титрованием, ● – данные [4–7])
Fig. 2. Solubility diagram for methanol into *n*-pentane
(○ – experimental data, ● – data [4–7])

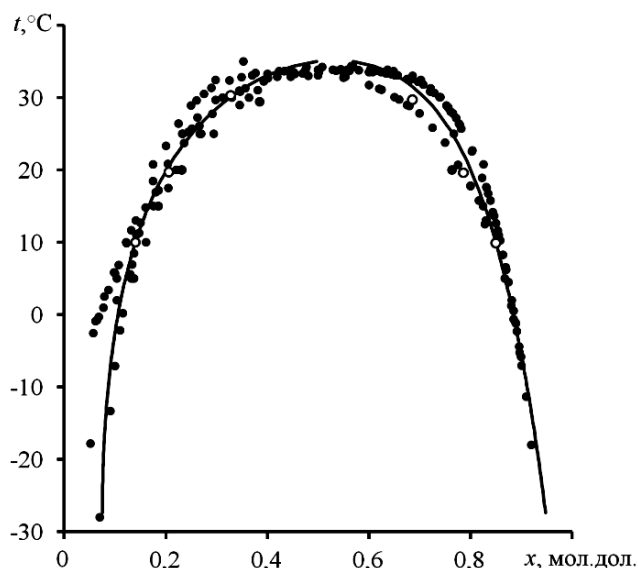


Рис. 3. Диаграмма растворимости метанола в *n*-гексане:
○ – данные, полученные титрованием, ● – данные [1, 6, 8–17]
Fig. 3. Solubility diagram for methanol into *n*-hexane:
○ – experimental data, ● – data [1, 6, 8–17]

Зависимость параметров бинарного взаимодействия от температуры имеет вид:

$$\phi_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}, \quad (4)$$

где g_{ij} – Гиббсовы энергии взаимодействия между молекулами i и j компонентов, Дж/моль.

Однако при описании растворимости компонентов в широком диапазоне температур уравнение (4), как правило, оказывается не вполне адекватным. В этой связи часто параметры τ_{ij} представляют в виде уравнений регрессии различного вида. Так во многих пакетах программ,

позволяющих моделировать работу технологического оборудования, при описании равновесия в системах жидкость–жидкость зависимость τ_{ij} представляется в виде следующего уравнения регрессии:

$$\tau_{ij} = A_{ij} + B_{ij}/T + C_{ij} \cdot \ln T, \quad (5)$$

где A_{ij} , B_{ij} и C_{ij} – эмпирические коэффициенты.

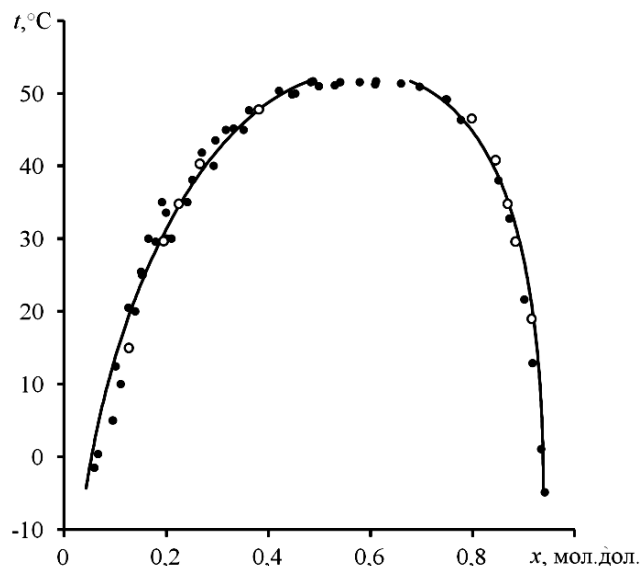


Рис. 4. Диаграмма растворимости метанола в *n*-гептане:
○ – данные, полученные титрованием, ● – данные [6, 9, 14, 16, 18, 19]
Fig. 4. Solubility diagram for methanol into *n*-heptane:
○ – experimental data, ● – data [6, 9, 14, 16, 18, 19]

В соответствии с данным уравнением были оценены значения эмпирических коэффициентов для исследуемых систем методом многофакторной оптимизации. Целевая функция для поиска оптимальных значений коэффициентов имела вид:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^{N^I} (x_i^I - \omega_i^I)^2}{N^I - 6} + \frac{\sum_{j=1}^{N^{II}} (x_j^{II} - \omega_j^{II})^2}{N^{II} - 6},$$

где x_i – экспериментальная равновесная концентрация метанола, мол.дол.; ω_i – расчетная равновесная концентрация метанола при соответствующей температуре, мол.дол.; N – количество экспериментальных данных для соответствующей жидкой фазы.

Оптимизация проводилась численными методами в математическом пакете MathCAD. При этом для поиска значений эмпирических коэффициентов использовались равновесные концентрации, полученные в ходе титрования гетерогенных смесей, и литературные данные о растворимости компонентов друг в друге [1, 4–19]. Значения параметров α_{12} (α_{21}) для каждой системы подбирались таким образом, чтобы зависимости

параметров τ_{12} и τ_{21} от температуры наилучшим образом соответствовали уравнению (5). Найденные эмпирические зависимости для расчета τ_{12} и τ_{21} представлены в таблице.

Таблица

Уравнения расчета параметров бинарного взаимодействия модели NRTL для смесей метанол–*n*-пентан, метанол–*n*-гексан и метанол–*n*-гептан

Table. Binary interaction parameters of NRTL model equations for methanol–*n*-pentane, methanol–*n*-hexane and methanol–*n*-heptane mixtures

Метанол – <i>n</i> -пентан
$\tau_{12} = 380,24 - 14914/T - 57,673 \ln T$; $\tau_{21} = 1186,9 - 48810/T - 179,34 \ln T$; $\alpha_{12} = \alpha_{21} = 0,42$.
Метанол – <i>n</i> -гексан
$\tau_{12} = -117,93 + 5913,9/T + 17,483 \ln T$; $\tau_{21} = 284,58 - 10877/T - 43,292 \ln T$; $\alpha_{12} = \alpha_{21} = 0,32$.
Метанол – <i>n</i> -гептан
$\tau_{12} = 348,78 - 15008/T - 52,03 \ln T$; $\tau_{21} = -270,02 + 13987/T + 39,382 \ln T$; $\alpha_{12} = \alpha_{21} = 0,25$.

Примечание: 1 – метанол, 2 – алкан (*n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан)

Температурные зависимости параметров τ_{12} и τ_{21} позволили рассчитать кривые растворимости бинарных смесей, которые хорошо описывают результаты экспериментов (рис. 2 – 4). Так для смеси метанол – *n*-пентан коэффициент детерминации расчетных и экспериментальных концентраций R^2 составил 0,9, для системы метанол – *n*-гексан $R^2 = 0,92$, а для смеси метанол – *n*-гептан $R^2 = 0,98$.

Установленные температурные зависимости параметров бинарного взаимодействия могут быть использованы при расчете равновесия как в бинарных, так и в многокомпонентных системах жидкость – жидкость, содержащих соответствующие вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коган В.Б., Дейзенрат И.В., Кульдеева Т.А., Фридман В.М. // Журн. прикл. хим. 1956. Т. 29. Вып. 9. С. 1387;
Kogan V.B., Deiyzenrat I.V., Kuldeeva T.A., Fridman V.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1956. V. 29. N 9. P. 1387 (in Russian).
2. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир. 1972. 664 с.;
Walas S. Phase Equilibria in Chemical Engineering. Butterworth-Heinemann. 1985. 671 p.
3. Персиянова М.А., Тунин М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 36-39;
Persiyanova M.A., Tunin M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 3. P. 36-39 (in Russian).
4. Haarhaus U., Schneider G.M. // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. P. 1121–1129.
5. Bernabe D., Romero-Martinez A., Trejo A. // Fluid Phase Equilib. 1988. V. 40. P. 279–288.
6. Orge B., Iglesias M., Rodriguez A., Canosa J.M., Tojo J. // Fluid Phase Equilib. 1997. V. 133. P. 213–227.
7. Kiser R.W., Johnson G.D., Shetlar M.D. // J. Chem. Eng. Data. 1961. V. 6. N 3. P. 338–341.
8. Blanco A.M., Ortega J. // Fluid Phase Equilib. 1996. V. 122. P. 207–222.
9. Savini C.G., Winterha D.R., Vanness H.C. // J. Chem. Eng. Data. 1965. V. 10. N 2. P. 171–172.
10. Radice F.C., Knickle H.N. // J. Chem. Eng. Data. 1975. V. 20. N 4. P. 371–372.
11. Clark W.M., Rowley R.L. // AIChE Journal 1986. V. 32. N 7. P. 1125–1131.
12. Alessi P., Fermeglia M., Kikic I. // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. N 2. P. 236–240.
13. Hradetzky G., Lempe D.A. // Fluid Phase Equilib. 1991. V. 69. P. 285–301.
14. Касапова Н.Л., Пожарская Г.И., Колпаков Ю.Д., Скрипов В.П. // Журн. физ. хим. 1983. Т. 57. N 9. С. 2182–2188;
Kasapova N.L., Pozharskaya G.I., Kolpakov Yu.D., Skripov V.P. // Zhurn. Phis. Khim. 1983. V. 57. N 9. P. 2182–2188 (in Russian).
15. Marino G., Orge B., Iglesias M., Tojo J. // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. N 3. P. 457–460.
16. Matsuda H., Kurihara K., Ochi K., Kojima K. // Fluid Phase Equilib. 2002. V. 203. P. 269–284.
17. Iglesias M., Gonzalez-Olmos R., Salvatierra D., Resa J.M. // J. Mol. Liq. 2007. V. 130. P. 52–58.
18. Ott J.B., Holscher I.F., Schneider G.M. // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 815–826.
19. Higashiuchi H., Sakuragi Y., Iwai Y., Arai Y., Nagatani M. // Fluid Phase Equilib. 1987. V. 36. P. 35–47.

Д.А. Черников, В.А. Пальшин, Б.Н. Баженов, А.Ю. Сафронов, А.В. Кашевский

ГИДРОКСИАЦЕТОФЕНОНЫ – НОВЫЕ МОДЕЛИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ КВЕРЦЕТИНА

(Иркутский государственный университет)

e-mail: dean@chem.isu.ru

Методом циклической вольтамперометрии на графитовом электроде в водно-спиртовых буферных растворах исследованы кверцетин, ряд гидроксиацетофенонов и ряд фенолов, моделирующих некоторые структурные фрагменты его молекулы. Показано, что окисление молекулы кверцетина может происходить с участием различных ее фрагментов, в частности, гидроксильных групп кольца А, а не только кольца В, как утверждается в ряде недавних работ. Окисление кверцетина в области высоких положительных потенциалов может протекать с участием тех фрагментов молекулы, которые формируют кольца А и С и моделируются молекулами 2'-ГАФ, 2',4'-ДГАФ, а также резорцином и флороглюцином.

Ключевые слова: гидроксиацетофеноны, флавоноиды, электроокисление

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1-3], что за окислительно-восстановительные свойства флавоноидов отвечают гидроксильные группы. Однако единая трактовка механизма окисления и участия в нем тех или иных гидроксильных групп для кверцетина и других флавоноидов до настоящего времени не выработана, и авторы часто ограничиваются утверждениями, что, независимо от условий окисления кверцетина, конечным продуктом этого процесса является смесь более простых веществ полифенольной природы, образующихся в результате деструктивного окисления исходного флавоноида [4].

В то же время, существует мнение, что электрохимическое окисление кверцетина может происходить с участием различных структурных фрагментов его молекулы, при безусловном участии в этом процессе гидроксильных групп кольца В. При относительно низких анодных потенциалах, по мнению большинства авторов, окислительно-восстановительным превращениям подвергается кольцо В [5-9], и молекулу кверцетина в этом процессе можно рассматривать как пирокатехин, имеющий сложные заместители - кольца А и С. Но за анодное окисление при более высоких анодных потенциалах, наряду с кольцом В, могут отвечать гидроксильные группы колец А и С [10-12]. Подтвердить или опровергнуть эту гипотезу можно, в том числе, изучив электрохимическое поведение более простых веществ, моделирующих структурные фрагменты кверцетина. Тогда молекулы 2-гидроксиацетофенона (2-ГАФ), 2'-гидроксиацетофенона (2'-ГАФ), 2',4'-дигидроксиаце-

тофенона (2',4'-ДГАФ), резорцина, пирокатехина и флороглюцина можно рассматривать как относительно простые модели кольца А и сопряженной с ним карбонильной группы кольца С кверцетина. Такой модельный подход был реализован, в частности, при оценке кислотности тех или иных гидроксильных групп и анализе их вклада в антирадикальную активность флавоноидов [13]. Гидроксиацетофеноны активно применяются в качестве исходных компонентов в реакциях органического синтеза, проводимых в условиях анодного окисления [14, 15], однако систематические данные о редокс-превращениях 2'-ГАФ, 2-ГАФ и 2',4'-ДГАФ в условиях электрохимического эксперимента найти не удалось. В настоящей работе нами сделана попытка исследовать методом циклической вольтамперометрии электрохимическое поведение указанных выше веществ как моделей структурных фрагментов кверцетина для проверки возможности участия колец А и С кверцетина в электрохимических превращениях последнего.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались 2'-гидроксиацетофенон и 2',4'-дигидроксиацетофенон фирмы Fluka, 2-гидроксиацетофенон, резорцин, пирокатехин, флороглюцин и кверцетин фирмы Aldrich, а также C_2H_5OH («х.ч.», 96%), KH_2PO_4 («ос.ч.», перекристаллизованный), $NaOH$ («х.ч.») и концентрированная H_3PO_4 («ч.д.а.»). Водно-спиртовой раствор, необходимый для увеличения растворимости исследуемых веществ, ограниченно растворяющихся в воде, представлял собой смесь этилового спирта и приготовленного по стандарт-

ной методике [4,11] 0.1 М фосфатно-щелочного буферного раствора с pH 7.0, при соотношении компонентов 1:1. pH водно-спиртового буферного раствора контролировали и при необходимости корректировали с использованием иономера ЭВ-74.

Для вольтамперометрических измерений использовалась установка на базе потенциостата IPC-proM. Измерения проводились как описано в [16], в трехэлектродной стеклянной ячейке с рабочим объемом 25 мл. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод BAS RE-1B (х.с.э.), платиновый электрод являлся вспомогательным. Площадь поверхности рабочего графитового электрода составляла 50,25 мм². Для создания инертной атмосферы через раствор в электрохимической ячейке пропускали аргон. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Все потенциалы приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом циклической вольтамперометрии на графитовом электроде были протестированы 10⁻⁴ М растворы 2-ГАФ, 2'-ГАФ, 2',4'-ДГАФ, а также кверцетина, резорцина, пирокатехина и флороглюцина. Вольтамперограммы трех последних веществ (рис. 1) выглядели весьма традиционно: окислению пирокатехина соответствует пик анодного тока при потенциале 0,48 В, сопровождающийся появлением пика катодного тока с максимумом при потенциале 0,05 В; резорцин при тех же условиях окисляется необратимо, формируя волну анодного тока при потенциалах более 0,5 В; в присутствии флороглюцина в исследуемых условиях на анодном ходе циклической вольтамперограммы также наблюдается волна анодного тока при потенциалах выше 0,5 В, отвечающая необратимому окислению.

Вольтамперограмма кверцетина более сложна (рис. 1, кр. 1) и характеризуется наличием анодного пика окисления при $E = 0.25$ В, которому соответствует катодный отклик при $E < 0,2$ В на обратном ходе кривой, и нескольких волн анодного тока при более положительных потенциалах (0,65 – 0,75 В и 0,8 – 1,1 В). Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными для кверцетина на стеклоуглеродном электроде [17]. Кроме того, практически на всем протяжении анодной ветви этой вольтамперограммы регистрируются более низкие значения анодного тока по сравнению с другими исследованными веществами.

Анализ полученных и известных ранее данных позволяет утверждать, что анодное окисление пирокатехина и в наших условиях протека-

ет как квазиобратимый процесс, контролируемый диффузией и слабо зависящий от электродного материала. Этому не противоречат и зависимости пиковых значений анодного и катодного токов от скорости развертки потенциала, построенные на основе данных циклических вольтамперограмм: зависимости хорошо линейризуются в координатах $I_p - v^{1/2}$ ($R^2 = 0.9928$ и 0.9989 , соответственно), при этом пику окисления пирокатехина соответствуют более высокие значения потенциалов, а пику восстановления – более низкие, чем соответствующие величины, полученные для кверцетина. И тем не менее, именно пирокатехин можно считать основной молекулой, моделирующей электроокисление кверцетина в области относительно низких анодных потенциалов.

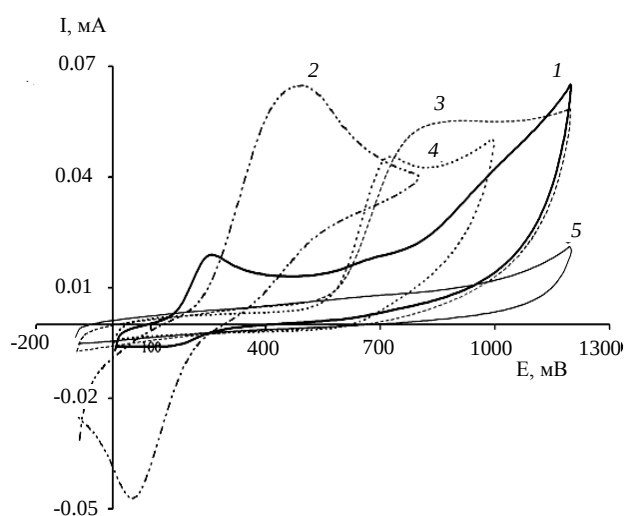


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, измеренные на графитовом электроде в водно-спиртовом буферном растворе в присутствии: 1 – кверцетина, 2 – пирокатехина, 3 – резорцина, 4 – флороглюцина, 5 – фоновая кривая. pH 8.4, концентрация веществ $C = 10^{-4}$ М, скорость развертки потенциала $v = 20$ мВ/с
Fig. 1. Cyclic voltammograms measured on graphite electrode in water-alcohol solution in the presence: 1 - quercetin, 2 - pyrocatechin, 3 - resorcin, 4 - fluoroglucine, 5 - background curve. pH 8.4, substance concentrations are 10^{-4} M; voltage scanning rate is 20 mV/s

В отличие от пирокатехина, окисление резорцина не позволяет получить устойчивого хинона, образуются только нестабильные продукты радикального характера. Флороглюцинол по вольтамперометрическим параметрам и некоторым другим электрохимическим свойствам мало отличается от резорцина. Учитывая области активных необратимых электрохимических превращений (0.5 В и выше), два последних вещества могут рассматриваться как возможно моделирующие окисление кверцетина при более высоких анодных потенциалах.

Использование простых моделей фрагментов колец В (пирокатехин), А и С (резорцин и

флюороглуцин) указало на принципиальную возможность участия в окислении всей молекулы кверцетина, а не только кольца В, но едва ли адекватно смоделировало окисление кверцетина. Следующим этапом моделирования стало использование моделей не отдельных фрагментов колец А или С, а всего этого структурного фрагмента. И закономерности, полученные при электроокислении гидроксиацетофенонов, дают нам право утверждать, что эти молекулы приблизили нас к адекватному моделированию процесса электрохимического окисления кверцетина.

В присутствии 2'-ГАФ, на анодном ходе циклической вольтамперограммы (рис. 2) наблюдается пик анодного тока окисления при потенциале $\sim 0,9$ В, а анодное 1 В - волна анодного тока. На катодном ходе кривой при потенциалах от 0,6 В до 0,4 В заметен рост катодного тока, возникающий только после анодной поляризации и, вероятно, отвечающий процессу восстановления продуктов окисления 2'-ГАФ. 2',4'-ДГАФ в исследованных условиях окисляется необратимо при потенциалах более положительных, чем 0,8 В. При этом, в отличие от 2'-ГАФ, в указанной области потенциалов удалось зарегистрировать лишь незначительный рост анодного тока по сравнению с фоновым. Для 2-гидроксиацетофенона вольтамперограмма в области потенциалов 0,0 – 1,4 В совпадает с фоновой (не приведена) и свидетельствует об отсутствии у этого соединения окислительно-восстановительной активности в исследованных условиях.

Таким образом, из трех тестируемых гидроксиацетофенонов наиболее электрохимически активным и близким к кверцетину по своим вольтамперометрическим характеристикам, безусловно, является 2'-ГАФ, что дало нам основание считать его основной моделью фрагмента А и С колец кверцетина. Особенностью электрохимического поведения 2'-ГАФ является то, что, при измерении второго и последующих циклов, на анодном ходе вольтамперограмм появляется новый пик анодного тока окисления при $E = 0,5$ В (рис. 2). Положение этого пика позволяет предположить, что он является откликом на процесс, регистрируемый в катодном пике тока при $E = 0,45$ В. При измерении более 2-х циклов вольтамперограмм пики восстановления и окисления сохраняются, и происходит резкое уменьшение высоты пика окисления при более высоких анодных потенциалах.

Циклические вольтамперограммы, измеренные в водно-спиртовом растворе 2'-ГАФ при различных скоростях развертки потенциала, показали, что с ростом скорости развертки пики тока,

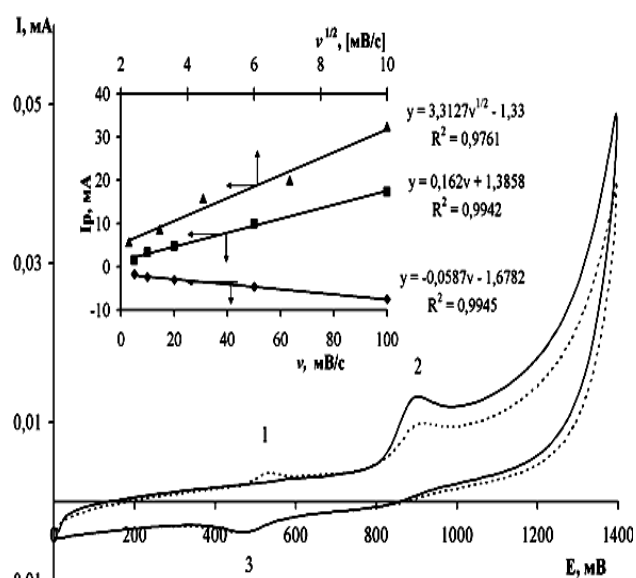


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, измеренные на графитовом электроде в водно-спиртовом буферном растворе в присутствии 2'-ГАФ: — первый цикл, - - - второй цикл. pH 8,4, $C = 10^{-4}$ М, $v = 20$ мВ/с, 1 – первый анодный пик, 2 – второй анодный пик, 3 – катодный пик. Вставка: Зависимость величины тока в пиках 1-3 от скорости развертки потенциала: $\blacktriangle$ – для 2-го анодного пика, $\blacklozenge$ – для 1-го анодного пика, $\blacksquare$ – для катодного пика

Fig. 2. Cyclic voltammograms measured on graphite electrode in water-alcohol solution in the presence: 2'-GAF – first cycle, --- seconde cycle. pH=8.4, $C=10^{-4}$ M, $v=20$ mV/s, 1 – first anode peak, 2 – second anode peak, 3 – cathode peak. Insert: Dependence of current in peaks 1-3 on the potential scanning rate: $\blacktriangle$ – for 2 anode peak, $\blacklozenge$ – for 1 anode peak, $\blacksquare$ – for cathode peak

отвечающие окислению 2'-ГАФ, смещаются в область более высоких анодных потенциалов, а пик тока, отвечающий восстановлению - в область с более низким значением потенциала, с естественным симбатным ростом их высоты с ростом скорости развертки. При этом обнаружены существенные отличия поведения анодного пика при $E = 0,9$ В от электрохимических процессов, которым отвечает пара пиков при $E = 0,45 - 0,5$ В (рис. 2). Так, значения анодного тока в первом из указанных пиков пропорциональны квадратному корню из скорости развертки потенциала, что, согласно [18-20], соответствует диффузионно-контролируемому процессу. Аналогичные зависимости для пары пиков, наблюдаемых при менее положительных потенциалах, наилучшим образом линеаризуются в координатах $I_p - v$, что позволяет отнести эти пики к редокс-превращениям адсорбированных на электроде продуктов [19, 21]. Предположение о существенной роли адсорбции продуктов электрохимических превращений 2'-ГАФ подтверждает и то, что выдерживание графитового электрода в насыщенном аргоном растворе 2'-ГАФ, не сопровождаемое наложением потенциала, не приводит к изменениям измеренной по-

сле этого в фоновом растворе вольтамперограммы, а в случае если на рабочем электроде в процессе анодной развертки была достигнута область потенциалов окисления 2'-ГАФ, вольтамперограмма, измеренная затем на том же электроде в растворе фона, совпадает с кр. 2, рис. 2 (не приведена).

Изучение влияния pH раствора на электрохимическое поведение 2'-ГАФ проводили в водно-спиртовых буферных растворах со значениями pH от 4 до 10, содержащих 10^{-4} М 2'-ГАФ. Параметры корреляционных уравнений (в шкале мВ) для пиков анодного и катодного тока выглядели следующим образом:

1-ый анодный пик: $E_p = -58.63 \text{ pH} + 954$ ($R^2 = 0.9934$);

катодный пик: $E_p = -57.09 \text{ pH} + 877$ ($R^2 = 0.9274$);

2-ой анодный пик: $E_p = -74.04 \text{ pH} + 1444$ ($R^2 = 0.9921$).

Полученные данные свидетельствуют о том, что во всем исследованном интервале pH наблюдаемые окислительно-восстановительные процессы сопряжены с переносом протонов. Значения потенциалов как анодных, так и катодного пиков тока с уменьшением pH смещаются в анодную область, причем наклоны всех этих зависимостей составляют $\approx -0,06 \text{ В/рН}$, что отвечает теоретическому значению, характерному для окислительно-восстановительных процессов, в которых отношение числа переносимых протонов к числу электронов равно 1 [17, 18].

Полученные результаты позволяют предполагать протекание электрохимических превращений 2'-ГАФ в исследованных условиях по схеме, соответствующей ЕСЕ механизму [19, 22]. Вероятно, электрохимическая стадия, которой отвечает анодный пик при $E = 0,9 \text{ В}$, приводит к образованию радикала (например, ацетофеноксирадикала при депротонировании и одноэлектронном окислении гидроксильной группы), а дальнейшими химическими превращениями могут быть гидроксильное и/или димеризация [22,23], причем, вероятно, продукты этих реакций необратимо адсорбируются на поверхности графитового электрода и проявляют электрохимическую активность, обуславливая пару редокс-пиков тока при $E = 0,45 - 0,5 \text{ В}$. Блокирование поверхности электродов из углеродных материалов в таких условиях весьма ожидаемо и ранее отмечалось при анодном окислении флавоноидов и других веществ фенольной природы [17,24,25].

2-ГАФ, в котором гидроксильная группа присоединена не к бензольному кольцу, а к метиленовому фрагменту, не проявил электрохимической активности в исследованной области потенциалов. Если рассматривать это соединение как модель участка молекул флавоноидов, образован-

ного карбонильной группой кольца С и 3-ОН, то такая модель должна отвечать не кверцетину, а тем флавоноидам, в которых кольцо С не ароматично, например, дигидрокверцетину. Тогда наблюдаемые различия в редокс-свойствах кверцетина и дигидрокверцетина [17,23,24,26] можно объяснить инертностью 3-ОН в электрохимических реакциях последнего.

Результаты, полученные при исследовании 2',4'-ДГАФ, являющегося более полным структурным аналогом кольца А и сопряженной с ним карбонильной группы флавоноидов, чем 2'-ГАФ, не исключают возможного вклада этого фрагмента полифенольных соединений в их антиоксидантные и электрохимические свойства. В этом контексте особенно важной представляется роль, которую может играть 7-ОН группа флавоноидов, моделируемая 4'-гидроксильной молекулы 2',4'-ДГАФ. Похоже, именно 4'-гидроксильная группа 2',4'-ДГАФ отвечает за его взаимодействие с графитовым электродом и обуславливает наблюдаемые отличия от активного 2'-ГАФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Halliwell B., Gutteridge J.M.C.** Free Radicals In Biology And Medicine. Oxford: University Press. 1999. 936 p.
2. **Antolovich M., Prenzler P.D., Mc Donald E., Robards K.** // Analyst. 2002. V. 127. N 1. P. 183-198.
3. **Peyrat-Maillard M.N., Bonnely S., Berset C.** // Talanta. 2000. V. 51. N 4. P. 709-716.
4. **Zhou A., Sadik O.A.** // J. Agric. Food Chem. 2008. V. 56. P. 12081-12091.
5. **Filipak M.** // Anal. Sci. 2001. V. 17. P. 1667-1670.
6. **Brett A.M.O., Ghica M.E.** // Electroanalysis. 2003. V. 15. N 22. P.1745-1750.
7. **Janeiro P., Brett A.M.O.** // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 518. P. 109-115.
8. **Cotelle N.** // Curr. Top. In Medicinal Chem. 2001. V. 1. N 6. P. 569-590.
9. **Danilewicz J.C.** // Am. J. Enol. Vitic. 2003. V. 54. N 2. P. 73-85.
10. **Cren-Olive C., Hapiot P., Pinson J., Rolando C.** // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 14027-14038.
11. **Timbola A.K., De Souza C.D., Giacomelli C., Spinelli A.** // J. Braz. Chem. Soc. 2006. V. 17. N 1. P. 139-148.
12. **Zenkevich I.G., Eshchenko A.Yu., Makarova S.V., Vitenberg A.G., Dobryakov Y.G., Utsal V.A.** // Molecules. 2007. V. 12. P. 654-672.
13. **Musialik M., Kuzmich R., Pawlowski T.S., Litwinienko G.** // J. Org. Chem. 2009. V. 74. N 7. P. 2699-2709.
14. Comprehensive Organic Synthesis: Selectivity, Strategy & Efficiency in Modern Organic Chemistry. Ed. by Trost B.M. V. 7. Oxidation. / Ed. by Ley S.V. Oxford: Pergamon Press/ 1991. P. 338-339.
15. **Doboys J.B., Pham M.C.** US Patent N 4334054.1982.
16. **Меринов А.В., Кашевский А.В., Сафронов А.Ю., Пинский С.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 53. Вып. 3. С. 47-51;
Merinov A.V., Kashevskiy A.V., Safronov A.Yu., Pinskiy S.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 53. N 3. P. 47-51 (in Russian).

17. **Brett A.M.O., Ghica M.E.** // *Electroanalysis*. 2003. V.15. N 22. P.1745-1750.
18. **Донс Э.** Количественные проблемы биохимии. М.: Мир. 1983. С. 376;
Dawes E.A. Quantitative Problems in Biochemistry. Longman. New York. 1980. P. 376.
19. **Bard A.J., Faulkner L.R.** *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. N.Y.: John Wiley & Sons. 2001. 833 p.
20. **Кулаковская С.И., Левченко Л.А., Садков А.П., Лобанова Н.Г., Шестаков А.Ф.** // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 10. С. 1221-1231;
Kulakovskaya S.I., Levchenko L.A., Sadkov A.P., Lobanova N.G., Shestakov A.F. // *Russ. J. Electrochem.* 2009. V. 45. P. 1135
21. **Ю Я.-Я., Ву К.-Ш., Ван Ч.-Г., Дин Я.-П.** // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 2. С. 180-184;
Yu Y.-Y., Wu Q.-S., Wang X.-G., Din Y.-P. // *Russ. J. Electrochem.* 2009. V.45. P. 170.
22. *Органическая электрохимия. Кн. 2.* / Под ред. Бейзера М., Лунда Х. М.: Химия. 1988. 554 с.
Organic Electrochemistry. An Introduction and a Guide. / Ed. Marcel Dekker. M.M. Baizer H. Lund. New York. 1983. 554 p.
23. **Яковлева К.Э., Курзеев С.А., Степанова Е.В., Фёдорова Т.В., Кузнецов Б.А., Королёва О.В.** // *Прикл. биохим. и микробиол.* 2007. Т. 43. № 6. С. 744-753;
Yakovleva K.E., Kurzeev S.A., Stepanova E.V., Foydorova T.V., Kuznetsov B.A., Koroleva O.V. // *Applied Biochem. Microbiol.* 2007. V. 43. P. 661.
24. **Janeiro P., Corduneanu O., Brett A.M.O.** // *Electroanalysis*. 2005. V. 17. N 12. P. 1059-1064.
25. **Шпигун Л.К., Лунина В.К.** // *Журн. анал. химии*. 2003. Т. 58. № 10. С. 1097-1103;
Shpigun L.K., Lunina V.K. // *Zhurn. Anal. Khimii*. 2003. V. 58. P. 1097-1103 (in Russian).
26. **Trouillas P., Marsal Ph., Siri D., Lazzaroni R., Duroux J.-L.** // *Food Chem.* 2006. V. 97. P. 679-688.

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 546(811.86.87.22+87.22)

Г.Р. Гурбанов

ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$

(Азербайджанская государственная нефтяная академия)

e-mail: ebikib@mail.ru

Впервые изучено фазовое равновесие в системе $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ с использованием ряда экспериментальных методов физико-химического анализа: дифференциально-термического (НТР-73), рентгенофазового (ДРОН-3, CuK_α -излучение, Ni-фильтр), микро-структурного (МИМ-7), измерения микротвердости (ПМТ-3) и определения плотности. Построена диаграмма состояния системы и установлено, что разрез $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ является квазибинарным сечением тройной системы $\text{SnS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$. В исследуемой системе образуется область твердого раствора: 7 мол.% α на основе SnSbBiS_4 и 3 мол.% β на основе Bi_2S_3 . Координаты эвтектической точки, полученные в системе $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ составляют 30 мол.% Bi_2S_3 и 700 К.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые равновесия, система $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$

Соединения типа $\text{A}_2^{\text{VI}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ ($\text{A} = \text{Sb, Bi; B} = \text{S, Se, Te}$) и полученные на их основе твердые растворы используются в преобразователях энергии, работающих в интервале температур 200-350 К, в частности, в качестве термоэлектрических материалов в электронных охладителях [1,2]. С целью расширения области применения этих материалов, увеличения температуры плавления, механической прочности, а также повышения электрофизических параметров в тройной системе $\text{SnS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ исследование компонентов квазибинарного

$\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ разреза в широком интервале концентраций представляет определенный научный и практический интерес.

Целью настоящего исследования является изучение химического взаимодействия между соединениями SnSbBiS_4 и Bi_2S_3 методами физико-химического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Четверное соединение SnSbBiS_4 , используемое как исходный компонент, было выявлено при изучении системы $\text{SnSb}_2\text{S}_4\text{-SnBi}_2\text{S}_4$. Соедине-

ние SnSbBiS_4 плавится конгруэнтно при температуре 880 К и кристаллизуется в гексагональной сингонии. Параметры решетки составляют: $a=15,52$; $c=3,81$ Å [3]. Соединение Bi_2S_3 образуется в системе Bi-S. Оно плавится конгруэнтно при температуре 1035 К [4]. Кристаллизуется в орторомбической сингонии и параметры решетки равны: $a=11,13$; $b=11,27$; $c=3,97$ Å. Пространственная группа Pbnm и $Z=4$ [5].

При синтезе исходных компонентов были использованы химически особо чистые элементы Sn - << В4 >>, Sb - << Су4 >>, Bi - << В4 >> и элементарная сера высокой чистоты В-5.

При изучении системы $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ и с целью определения характера образования новых фаз были синтезированы 16 образцов различного состава. Синтез сплавов исследуемой системы проводили непосредственно из элементов в эвакуированной до 0,1333 Па кварцевой ампуле в интервале температур 800-1100 К. С целью гомогенизации синтезированные сплавы выдерживались 240 часов при температуре 600 К и были подвергнуты термической обработке. Гомогенность синтезированных сплавов контролировалась методами микроструктурного, термического и рентгенофазового анализов. Далее, сплавы, находящиеся в равновесном состоянии, исследовались методами физико-химического анализа.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) сплавов $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ системы проводился в низкочастотном пирометре марки НТР-73. Скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{с}$. В качестве эталона был взят оксид алюминия (Al_2O_3).

Рентгенографический анализ (РФА) сплавов был проведен в рентгеновском дифрактометре марки ДРОН-3. При анализе использовали CuK_α -излучение и Ni-фильтр. Микроструктурный анализ (МСА) осуществляли на микроскопе марки МИМ-7. Микротвердость измеряли на металлографическом микроскопе марки ПМТ-3. Плотность сплавов определяли пикнометрическим методом, в качестве наполнителя использовали толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные сплавы $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ системы характеризуются серым и серебристо-белым цветом, металлическим блеском. Они устойчивы к атмосфере воздуха, воде и органическим растворителям, под действием минеральных кислот (HNO_3 , H_2SO_4) и щелочей (NaOH , KOH) разлагаются.

Синтезированные сплавы $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ системы исследовались комплексными методами физико-химического анализа (табл. 1).

Таблица 1

Результаты ДТА плотности и микротвердости сплавов системы $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$
Table. 1. DTA results on density and microhardness of alloys of $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ system

Состав, мол. %		Термические эффекты нагрева, К	Микротвердость, МПа	Плотность, г/см ³	Фазовый состав
SnSbBiS_4	Bi_2S_3				
100	0,0	880	1800	7,20	однофазная
95	5,0	820, 870	1750	7,15	однофазная
93	7,0	780, 860	1730	7,12	однофазная
90	10	750, 855	1700	7,09	двухфазная
80	20	700, 790	1700	7,06	двухфазная
70	30	700	эвтектика	7,03	двухфазная
60	40	700, 770	1650	7,00	двухфазная
50	50	700, 830	1650	6,95	двухфазная
40	60	700, 870	1650	6,92	двухфазная
30	70	700, 920	1650	6,90	двухфазная
20	80	700, 960	1650	6,88	двухфазная
10	90	700, 990	1650	6,86	двухфазная
5,0	95	800, 1010	1630	6,85	двухфазная
3,0	97	900, 1015	1600	6,84	однофазная
2,0	98	970, 1015	1550	6,83	однофазная
0,0	100	1025	1500	6,82	однофазная

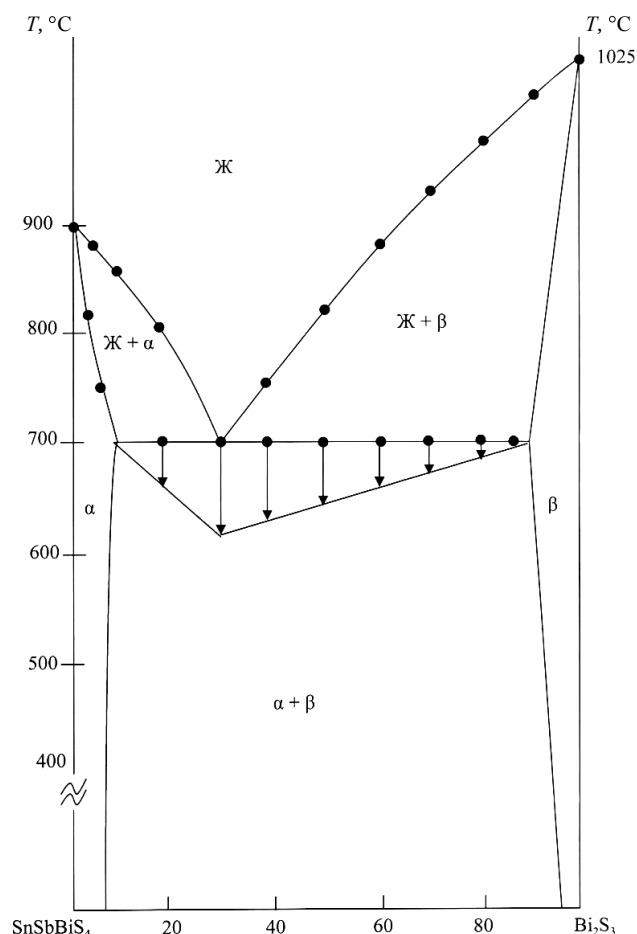


Рис. Диаграмма состояния системы $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$
Fig. The state diagram of the $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ system

Эндотермические эффекты, наблюдаемые при ДТА, при 700 К соответствуют эвтектическим изотермам, а остальные подходят для температур

ликвидуса. В образце состава 30 мол.% Bi_2S_3 при 700 К наблюдался только один эндоэффект, соответствующий эвтектике. По микроструктурному анализу уточнена точка эвтектики – 30 мол.% и построена по треугольнику Таммана.

По результатам микроструктурного анализа было установлено, что сплавы, имеющие в составе до 7 мол.% SnSbBiS_4 и 3 мол.% Bi_2S_3 являются однофазными, а остальные – двухфазные.

Сравнительный анализ полученных при РФА дифрактограмм соединений SnSbBiS_4 и Bi_2S_3 показал, что в исследуемом интервале концентраций кроме образцов состава 7 мол.% SnSbBiS_4 и 3 мол.% Bi_2S_3 , линии дифракции, полученные на остальных образцах, являются комплексом линий дифракции, наблюдаемых на исходных компонентах.

С целью уточнения границ области твердого раствора с двух сторон промежуточные сплавы были синтезированы вторично. Синтезированные сплавы были гомогенизированы при температуре 650-500 К и непосредственно охлаждены при аналогичной температуре.

Далее были проведены микроструктурный и рентгенофазовый анализы изучаемых сплавов.

По результатам экспериментальных методов физико-химического анализа была построена функция состояния $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ системы (ри-

сунок). Как следует из диаграммы, система $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ имеет эвтектический характер. Координаты эвтектической точки: 30 мол.% Bi_2S_3 и 700 К. На основе SnSbBiS_4 в системе образуется 7 мол.% α , а на основе Bi_2S_3 – 3 мол.% β область твердого раствора.

Разработана методика и выбраны технологические условия выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе Bi_2S_3 методом Бриджмена – Стокбаргера [6]. Для выращивания монокристаллов предварительно синтезировались поликристаллические сплавы в количестве 7 г, которые далее измельчались и переносились в ампулу с суженным концом, которая эвакуировалась и помещалась в двухтемпературную печь с заранее установленной разницей температур. Движение печи осуществлялось со скоростью 3 мм/час, тогда как ампула оставалась неподвижной. Такая конструкция позволяет устранить помехи, связанные с сотрясанием ампулы. В результате неоднократных опытов уточняли температуру зон печей и скорость движения печи.

С помощью разработанного режима выращены качественные монокристаллы (табл. 2). В таблице показан режим получения монокристаллов, установленный на основании многочисленных опытов.

Таблица 2

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе Bi_2S_3

Table. 2. Optimum regime of solid solutions monocrystals growing on the base of the Bi_2S_3

Состав	T , К	Скорость движения печи, мм/час	Вес монокристаллов, г	Размер монокристаллов, мм
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,997} (\text{SnSbBiS}_4)_{0,003}$	750-870	3	6,6	8·20
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,98} (\text{SnSbBiS}_4)_{0,02}$	750-870	3	6,7	8·20
$(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0,99} (\text{SnSbBiS}_4)_{0,01}$	750-870	3	6,8	8·20

ЛИТЕРАТУРА

1. **Анатычук Л.Л.** Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев: Наукова думка. 1979. 768 с.; **Anatychuk L.L.** Thermo elements and thermo electric devices. Kiev: Naukova Dumka. 1979. 768 p. (in Russian).
2. **Иванова Л.Д., Коржуев М.А., Петрова Л.И.** // В сб. докл. IX Межгосударственного семинара. Санкт-Петербург. 2004. С. 422; **Ivanova L.D., Korzhuev M.A., Petrova L.I.** // Presentations collection of IX Interstate seminar. SpB. 2004. P. 422 (in Russian).
3. **Гурбанов Г.Р.** // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 3. С. 495-496;
4. **Гурбанов Г.Р.** // Zhurnal Neorg. Khimii. 2010. V. 55. N 3. P. 495-496 (in Russian).
5. **Никитина В.К., Лованова Ю.К.** // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1965. Т. 1. № 8. С. 1311-1319; **Nikitina V.K., Lovanova Yu.K.** // Izv. AN SSSR. Neorg. Mater. 1965. V. 1. N 8. P. 1311-1319 (in Russian).
6. **Smitt, Parise** // J.Actf Crystallogr. Sec. B. Structuroal Science. 1985. V. 41. P. 84. 1985.
7. **Бахтиярлы И.Б., Аждарова Д.С., Мамедов Ш.Г., Гурбанов Г.Р.** // Изв. вузов Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 120-122; **Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G., Gurbanov G.R.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 4. P. 120-122 (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

Я.А. Дибиров*, Н.Н. Вердиев*, П.А. Арбуханова*, М.Г. Беренгартен**, К.Я. Дибиров**

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaMoO}_4$

(*Филиал объединенного института высоких температур РАН, г. Махачкала,

**Московский государственный университет инженерной экологии)

e-mail: jakhya@yandex.ru

Дифференциально-термическим и визуально-политермическим методами физико-химического анализа исследован стабильный секущий треугольник $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaMoO}_4$ четверной взаимной системы Li , $\text{Ca} // \text{Cl}$, SO_4 , MoO_4 . Установлено, что поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизаций исходных компонентов. Определены теплофизические и термодинамические характеристики невариантных сплавов системы.

Ключевые слова: физико-химический анализ, четверная взаимная система, ликвидус, энтальпия фазового перехода, эвтектика, аккумулятор тепловой энергии

ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Выбор стабильного секущего треугольника $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaMoO}_4$ четверной взаимной системы Li , $\text{Ca} // \text{Cl}$, SO_4 , MoO_4 в качестве объекта исследования предпринят с целью разработки фазопереходных накопителей тепловой энергии и обусловлен рядом факторов: невариантные составы, расположенные в стабильных секущих элементах многокомпонентных систем, обладают наибольшей энтальпией фазового перехода; литиевые соединения обладают высокими значениями энтальпий фазовых переходов; система содержит природный минерал – повеллит (CaMoO_4), из которого в промышленности получают молибден и тугоплавкие покрытия [1 - 4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились традиционными методами физико-химического анализа: дифференциальным термическим (ДТА) [5] и визуально-политермическим (ВПА) [6]. Для записи кривых охлаждения (нагрева) применялась установка ДТА, собранная на базе автоматического электронного потенциометра КСП-4, с усилением сигнала дифференциальной термопары фотоусилителем Ф116/1. Термические исследования проводились в платиновых микротиглях с использованием платина-платинородиевых термопар. Масса навесок 0,3 г. Квалификация исходных солей не ниже «х.ч.». Все составы выражены в молярных процентах, а температуры – в градусах Цельсия. Энтальпии плавления эвтектических составов определялись количественным ДТА [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Двухкомпонентные системы, ограничивающие стабильный секущий треугольник $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 -$

CaMoO_4 , исследованы ранее: в системе $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4$ - эвтектика при 478 °С и 36,5% сульфата лития [8]; в системе $\text{LiCl} - \text{CaMoO}_4$ - эвтектика при 585 °С и 4,7 % молибдата кальция [9]; в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaMoO}_4$ эвтектика при 709 °С и 11% молибдата кальция [10].

Так как в элементы ограничения исследуемого объекта входят простые эвтектические системы, можно предположить, что поля кристаллизаций исходных компонентов пересекутся в тройной невариантной точке. Для выявления параметров невариантной точки экспериментально ДТА изучен одномерный политермический разрез $D - L$, где D – 84% LiCl + 16% CaMoO_4 , L – 84% Li_2SO_4 + 16% CaMoO_4 (рис. 1).

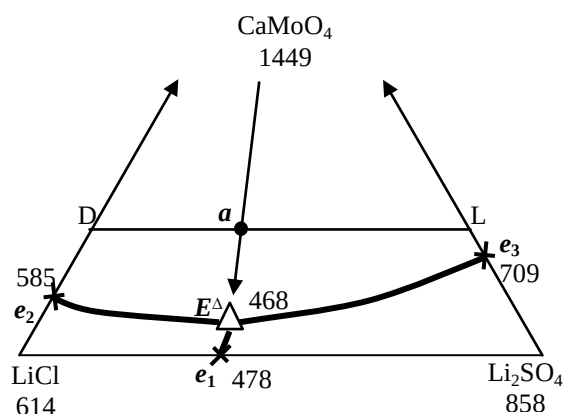


Рис. 1. Проекция политермы кристаллизации и политермического разреза $D - L$ на треугольник составов системы $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaMoO}_4$

Fig. 1. The projection of the crystallization polytherm and polythermal cut of $D - L$ on triangle of system compositions $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaMoO}_4$

С позиции проекционно-термографического метода исследования многокомпонентных

систем [11], выбранное политермическое сечение может фиксировать проекцию невариантной точки на разрез D – L с вершины CaMoO_4 . Диаграмма состояния разреза D – L, построенная по данным ДТА, характеризуется пересечением ветвей вторичной кристаллизации с горизонтальной эвтектической прямой в точке a , являющейся центральной проекцией невариантной точки с полюса кристаллизации CaMoO_4 и показывающей соотношение компонентов LiCl и Li_2SO_4 в тройном эвтектическом сплаве (рис. 1, 2). Состав трехкомпонентной эвтектики E^Δ , плавящийся при 468°C и содержащий 61,8% LiCl , 34,8 % Li_2SO_4 и 3,4% CaMoO_4 , выявлен изучением лучевого разреза $\text{CaMoO}_4 \rightarrow a \rightarrow E^\Delta$ (рис. 1, 3).

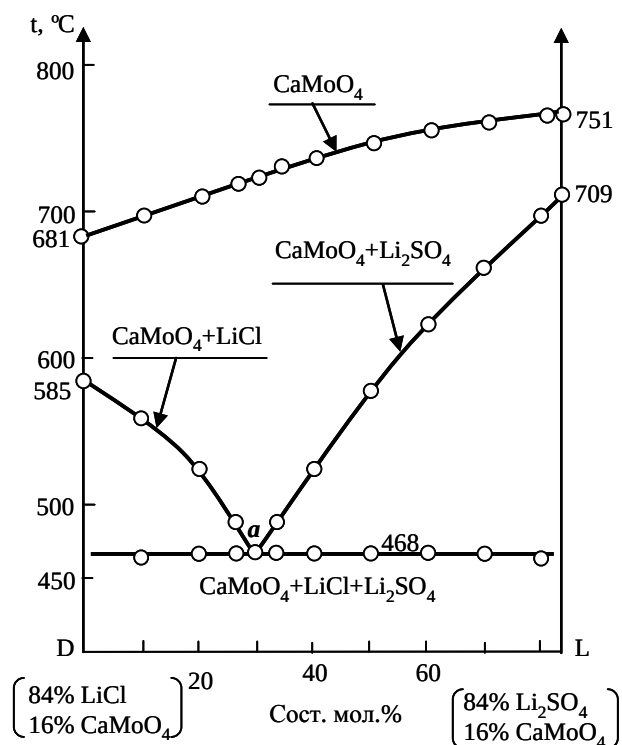


Рис. 2. Диаграмма состояния политермического разреза D – L
Fig. 2. The state diagram of the polythermal cut D – L

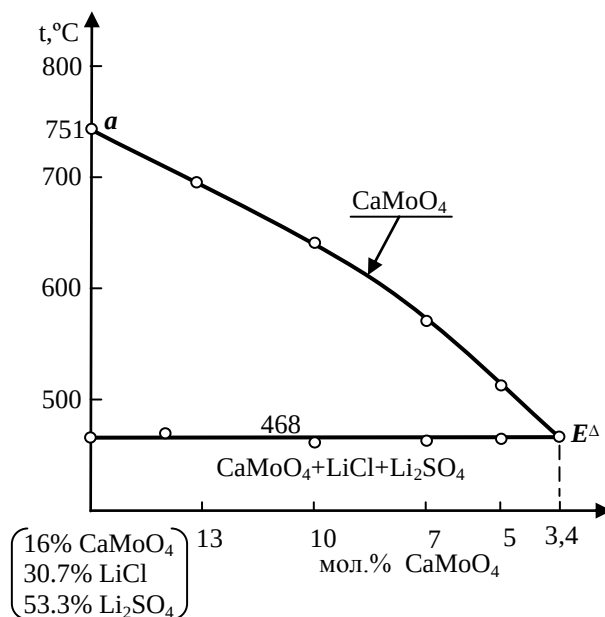


Рис. 3. Диаграмма состояния лучевого разреза $\text{CaMoO}_4 \rightarrow a \rightarrow E^\Delta$
Fig. 3. The state diagram of the radial cut $\text{CaMoO}_4 \rightarrow a \rightarrow E^\Delta$

При определении энтальпий фазовых переходов количественным ДТА в качестве эталонов были взяты хлорид свинца (PbCl_2), хлорид лития (LiCl) и бромид калия (KBr) с известными величинами энтальпий фазовых переходов и температурами плавления, близкими к исследуемым составам: 495 , 614 и 730°C [3].

Теплофизические и термодинамические характеристики двойных невариантных сплавов стабильного секущего треугольника $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaMoO}_4$ приведены в таблице.

В результате проведенных исследований определены концентрации исходных компонентов в тройной (E^Δ) эвтектике, теплофизические и термодинамические характеристики: плотность твердой и жидкой фаз, плотность аккумулируемой тепловой энергии, а также энтальпия и энтропия плавления двойных невариантных сплавов исследуемого стабильного секущего треугольника $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaMoO}_4$.

Таблица

Характеристики эвтектических сплавов системы $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaMoO}_4$

Table. Parameters of eutectic alloys of system $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaMoO}_4$

Характер точки (рис. 1)	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$		$\Delta H_{\text{пл}}$			$\Delta S_{\text{пл}}$	
		жидк.	тврд.	кДж/моль	кДж/кг	МДж/м ³	Дж/(моль·К)	Дж/(кг·К)
e_1	478	1754	2157	24,7	369	647	32,9	491
e_2	585	1648	2290	30,7	617	1017	35,8	719
e_3	709	2123	2435	23,6	197	417	24,04	200

Разработанные невариантные составы, кристаллизующиеся в интервале температур $478 \div 709^\circ\text{C}$, с энтальпиями фазового перехода $197 \div 617$ кДж/кг, плотностью аккумулируемой тепловой

энергии $417 \div 1017$ МДж/м³, рекомендуется использовать как теплонакопители при проектировании фазопереходных тепловых аккумуляторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Посыпайко В.И., Тарасевич С.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А., Грызлова Е.С., Трунин А.С., Штер Г.Е., Космынин А.С., Васильченко Л.М. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М.: Наука. 1984. 213 с.;
Posypaiyko V.I., Tarasevich S.I., Alekseeva E.A., Vasina N. A., Gryzlova E.S., Trunin A.S., Shter G.E., Kosmynin A.S., Vasilchenko L.M. The Forecasting of the chemical interaction in system from many components. M.: Nauka. 1984. 213 p. (in Russian).
2. Якимович К.А., Мозговой А.Г. Изотопные модификации гидрида лития и их растворы с литием М.: Физматлит. 2006. 280 с.;
Yakimovich K.A., Mozgovoiv A.G. Isotopic modification of lithium hydrid and their solutions with lithium. M.: Fizmatlit, 2006. 280 p. (in Russian).
3. Лидин Р.А. Константы неорганических веществ: Справочник. М.: Дрофа. 2006. 685 с.;
Lidin R.A. Constants of inorganic substabces. Handbook. M.: Drofa. 2006. 685 p. (in Russian).
4. Делимарский Ю.К. Пути практического использования ионных расплавов. В кн. Ионные расплавы. Киев: 1975. Вып. 3. С. 3 – 22;
Delimarskiy Yu.K. The ways of the practical use ion melts. In book: Ion melts. Kiev: 1975. V. 3. P. 3 – 22 (in Russian).
5. Егуннов В.П. Введение в термический анализ. Самара: Самарский гос. техн. ун-т. 1996. 270 с.;
Egunov V.P. Introduction to thermal analysis. Samara: Samarskiy State. Tehn. Un-t. 1996. 270 p. (in Russian)
6. Трунин А.С. Визуально-политермический метод. Самара: Самарский гос. техн. ун-т. 2006. 70 с.;
Trunin A.S. Visual-polythermal method. Samara: Samarskiy State. Tehn. Un-t. 2006. 70 p. (in Russian).
7. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия. 1984. 112 с.;
Vasina N.A., Gryzlova E.S., Shaposhnikova S.G. Heat-physical properties of multicomponents salt systems. M.: Khimiya. 1984. 112 p. (in Russian).
8. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы. / Под ред. Н.К. Воскресенской. М., Л.: Изд-во АН СССР. 1961. 845 с.;
The Guide on systems melting from nonaqueous inorganic salts. V. 1. The Double systems. / Ed. N.K. Voskresenskaya. M., L.: AN USSR. 1961. 845 p. (in Russian).
9. Гасаналиев А.М., Трунин А.С., Дибиров М.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. Вып. 2. С. 194 -196;
Gasanaliev A.M., Trunin A.S., Dibirov M.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim Tekhnol. 1981. V. 24. N 2. P. 194-196. (in Russian).
10. Вердиев Н.Н., Дибиров Я.А., Арбуханова П.А., Вайнштейн С.И. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2009. Т. 50. Вып. 2. С. 139 – 144;
Verdiev N.N., Dibirov Ya.A., Arbukhanova P.A., Vaiynshtein S.I. // Vestnik MGU. The Series 2. Khimiya. 2009. V. 50. N 2. P. 139 - 144 (in Russian)
11. Космынин А.С., Трунин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Самара: Самарский гос. техн. ун-т. 2006. 182 с.;
Kosmynin A.S., Trunin A.S. Projection-thermografic method of the study of heterogeneous equilibria in condensed multicomponent systems. Samara: Samarskiy State. Tehn. Un-t. 2006. 182 p. (in Russian).

УДК 66. 081. 62

П.А. Чепеняк, В.Л. Головашин, С.И. Лазарев

ЭЛЕКТРОДИФфуЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН В ВОДНЫХ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

(Тамбовский государственный технический университет)
e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Проведены экспериментальные исследования по определению коэффициента электродиффузионной проницаемости тринатрийфосфата и триполифосфата натрия из водных растворов на ультрафильтрационных мембранах УАМ-50П, УПМ-100 и УФМ-100. Отмечено, что с повышением концентрации коэффициент электродиффузионной проницаемости уменьшается. С повышением плотности тока коэффициент электродиффузионной проницаемости увеличивается.

Ключевые слова: электродиффузионная проницаемость, электроультрафильтрация, мембрана, массоперенос

ВВЕДЕНИЕ

При электробаромембранном разделении, например электроультрафильтрации, наряду с конвективным и диффузионным переносом растворенного вещества через полупроницаемую

мембрану существенный вклад в массоперенос оказывает электродиффузионная составляющая. В литературе, за редким исключением [1-6], экспериментальные данные по электродиффузии ионов неорганических и органических веществ отсутст-

вуют. Данные по электродиффузионному переносу необходимы при расчете и проектировании электроультрафильтрационных аппаратов и установок, а так же для выбора оптимальных технологических режимов работы оборудования. Коэффициент электродиффузии определить довольно сложно, поэтому для анализа и расчета процесса массопереноса авторы [5] предлагают использовать проницаемость мембраны по растворенному веществу, значение которой легко определяется в результате эксперимента. В данной работе предлагаются результаты исследований электродиффузионной проницаемости тринатрийфосфата и триполифосфата натрия из водного раствора через ультрафильтрационные мембраны УАМ-50П, УПМ-100 и УФМ-100.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс массопереноса в мембранном канале и трансмембранный перенос растворенного вещества (при наличии градиента электрического поля и равенстве концентрации по обе стороны полупроницаемой мембраны) можно условно разбить на несколько стадий:

- перенос растворенного вещества из ядра отдающего потока к поверхности мембраны за счет градиента электрического поля;
- сорбция растворенного вещества поверхностью мембраны;
- электродиффузия растворенного вещества через мембрану;
- десорбция растворенного вещества из мембраны;
- перенос растворенного вещества от поверхности в ядро воспринимающего раствора за счет градиента электрического поля.

В общем случае на электродиффузионную проницаемость влияет скорость протекания всех этих стадий. Для уменьшения (или полного исключения) влияния массопереноса в отдающем и воспринимающем потоках на электродиффузионную проницаемость в экспериментальных установках применяют интенсивное перемешивание растворов при помощи магнитных мешалок (в установках без циркуляции раствора) и при помощи турбулизирующих вставок (в установках с циркуляцией раствора).

Схема экспериментальной установки для исследования электродиффузионной проницаемости мембран представлена на рис. 1.

Установка состоит из двух камер (I, II), между которыми герметично закреплён образец мембраны (1) и зажат двумя перфорированными пластинами (13) из диэлектрического материала для обеспечения жесткого положения мембраны. Для подачи исходного раствора и удаления отра-

ботанных растворов имеются емкости (2-5). Ячейка снабжена электродами (10), к которым подводится электрическое напряжение, и электромагнитными мешалками для обеспечения равномерного перемешивания растворов в камерах ячейки. Для подвода напряжения к электродам служит источник постоянного тока (9), и для измерения и контроля напряжения и значения электрического тока в цепь включены амперметр (7) и вольтметр (8). Для определения изменения уровня жидкости ячейка снабжена капиллярами (11, 12). Объем камер $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, рабочая площадь мембран составляет $2,275 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$.

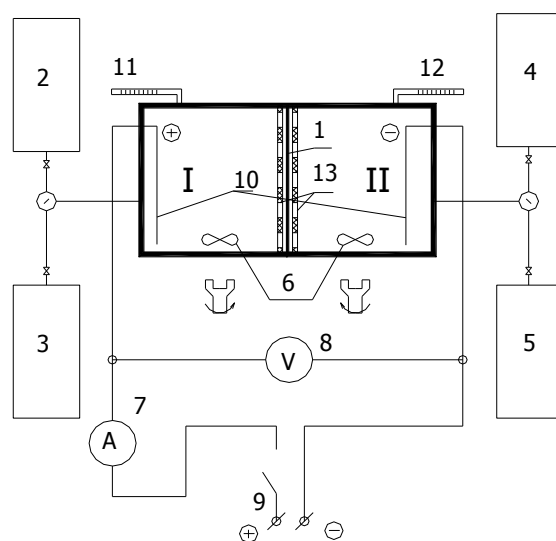


Рис. 1. Установка для исследования электродиффузионного переноса растворенного вещества: 1 – мембрана; 2,5 – емкости; 6 – электромагнитные мешалки; 7 – амперметр; 8 – вольтметр; 9 – источник постоянного тока; 10 – пористые электроды; 11, 12 – измерительные капилляры; 13 – перфорированные решетки

Fig. 1. The set-up for the study of electrodiffusion transfer of dissolved substance: 1 – membrane; 2,5 – tanks; 6 – electromagnetic stirrer; 7 – ammeter; 8 – voltmeter; 9 – DC power supply; 10 – porous electrodes; 11, 12 – measuring capillaries; 13 – perforated grids

Методика проведения исследований по определению коэффициента электродиффузионной проницаемости сводилась к следующему. Исследуемая мембрана предварительно подготавливалась к работе (вымачивалась в течение 24 часов в дистиллированной воде), обжималась в плоскокамерной ячейке при рабочем давлении дистиллированной воды до постоянных значений производительности, затем помещалась между перфорированными решетками 13 в установке (рис. 1).

Камеры (I) и (II) заполнялись исследуемым раствором одинаковой концентрации. На пористые электроды на протяжении всего времени эксперимента подавался постоянный электрический

ток. Для установления равновесного состояния раствор оставался в камерах продолжительное время (11–13 часов), а затем проводили эксперимент по определению электродиффузионной проницаемости. Время эксперимента определялось пределом определения разницы концентраций в камерах ячейки. Концентрацию фосфат-ионов определяли фотометрическим методом [7].

По количеству перенесенного растворенного вещества рассчитывался коэффициент электродиффузионной проницаемости по формуле (1):

$$P_{\text{до}} = \frac{M}{F_M \cdot \tau \cdot i}, \quad (1)$$

где M – масса перенесенного вещества, кг; F_M – рабочая площадь мембраны, м²; τ – время эксперимента, с; i – плотность тока, А/м².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 2 и в табл. 1. На рис. 2 а и б приведены зависимости коэффициента электродиффузионной проницаемости мембран УАМ-50П, УПМ-100 и УФМ-100 от концентраций водных растворов тринатрийфосфата и триполифосфата натрия, при плотности тока $i=2,73$ А/м².

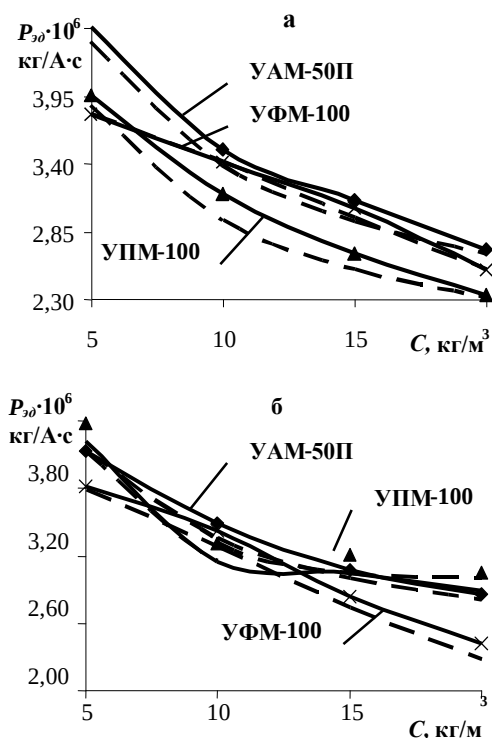


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициента электродиффузионной проницаемости: а - тринатрийфосфат; б - триполифосфат натрия; плотность тока 2,73 А/м²; сплошная линия – эксперимент, штриховая – расчет по формуле (2)
Fig. 2. Concentration dependences of electrodiffusion permeability coefficient: а - trisodium phosphate, б - sodium tripolyphosphate, current density is 2.73 А/м², solid line - experiment, dashed line was calculated by the formula (2)

Таблица 1
Экспериментальные и расчетные данные по коэффициенту электродиффузионной проницаемости мембран, $T=293$ К

Table 1. Experimental and calculated data on coefficient of electro diffusion permeability of membranes

Раствор	Мембрана	C, кг/м ³	i, А/м ²	$P_{\text{эл}} \cdot 10^6$, кг/А·с	
				Эксп.	Расч.
Тринатрий-фосфат	УАМ-50П	5	1,21	3,77	3,70
		10		2,81	2,81
		15		2,43	2,43
		20		2,28	2,21
		5	5,26	3,50	3,50
		10		2,66	2,66
		15		2,31	2,30
		20		2,16	2,09
	УПМ-100	5	1,21	4,13	4,13
		10		3,18	3,18
		15		2,82	2,76
		20		2,53	2,51
		5	5,26	4,96	4,60
		10		3,80	3,54
		15		3,24	3,07
		20		2,78	2,80
	УФМ-100	5	1,21	3,50	3,59
		10		3,23	3,22
		15		2,62	2,80
		20		2,25	2,40
		5	5,26	3,87	3,98
		10		3,64	3,57
		15		2,87	3,10
		20		2,51	2,66
Триполифосфат натрия	УАМ-50П	5	1,21	3,81	3,72
		10		2,81	2,83
		15		2,62	2,59
		20		2,55	2,55
		5	5,26	4,50	4,50
		10		3,71	3,43
		15		3,14	3,14
		20		3,11	3,09
	УПМ-100	5	1,21	3,61	3,73
		10		2,95	3,00
		15		2,61	2,67
		20		2,31	2,48
		5	5,26	4,12	4,17
		10		3,40	3,35
		15		3,14	2,99
		20		2,88	2,77
	УФМ-100	5	1,21	3,21	3,16
		10		2,71	2,71
		15		2,40	2,25
		20		1,85	1,84
		5	5,26	4,05	4,05
		10		3,48	3,48
		15		2,89	2,89
		20		2,41	2,36

Рассмотрим поведение электродиффузионной проницаемости в зависимости от концентраций растворов. Известно, что на электродиффузионную проницаемость влияет большое количество факторов: природы мембран и растворов [1-6]; вид

взаимодействия растворенного вещества и мембраны, растворителя и мембраны [1] и др. При прохождении через мембрану растворенное вещество может диффундировать как через поровое пространство, заполненное раствором, так и через полимерную матрицу набухшей мембраны. Для ультрафильтрационных мембран, обладающих значительным размером пор перенос растворенного вещества осуществляется, в основном, через поровое пространство. При этом протекает процесс сужения и даже полного объемного заполнения мелких пор, вызванный сорбцией растворенного вещества мембраной и наблюдается снижение коэффициента электродиффузионной проницаемости (рис. 2).

Кроме перечисленных причин, на изменение коэффициентов электродиффузионной проницаемости, влияют и другие факторы: нелинейный характер зависимости коэффициентов распределения растворенного вещества от концентрации [2] и плотности тока, возможность образования ассоциатов и кластеров, изменение заряда поверхности мембраны и т. п.

При увеличении плотности тока электродиффузионная проницаемость для исследованных мембран и данных растворов всегда повышается (табл. 1), что соответствует общепринятым представлениям [1-6].

В результате статистической обработки экспериментальных данных были определены ко-

эффициенты корреляции зависимостей коэффициента электродиффузионной проницаемости от концентрации раствора и плотности тока. Полученные значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о значительной обратной зависимости коэффициента электродиффузионной проницаемости от концентрации исходного раствора ($-0,7 \div -0,9$) и прямой зависимости от плотности тока (более $0,94$).

Для математического описания зависимости коэффициента электродиффузионной проницаемости мембран от концентрации, плотности тока и температуры раствора на основании рекомендаций, изложенных в [8], нами предложена формула (2):

$$P_{\text{эо}} = k \cdot (C^n) \cdot (i^m) \cdot \exp(C \cdot g) \cdot \exp\left(\frac{A}{T}\right), \quad (2)$$

где C – концентрация исходного раствора, кг/м^3 ; m , n , k , g , A – эмпирические коэффициенты (табл. 2); i – плотность тока, А/м^2 ; T – абсолютная температура раствора, К .

Эмпирические коэффициенты (2) были получены статистической обработкой экспериментальных данных, в результате решения системы нелинейных уравнений методом простых итераций, с использованием для улучшения сходимости решения поправки Эйткена [9]. Рассчитанные значения коэффициентов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения эмпирических коэффициентов для формулы (2)
Table 2. Values of empirical coefficients for formula (2)

Раствор	Мембрана	$k \cdot 10^6$	n	m	g	A
Тринатрийфосфат	УАМ-50П	14,723	-0,444	0,054913	0,006725	-171,201
	УПМ-100	15,928	-0,413	0,073298	0,004906	-162,806
	УФМ-100	7,284	0,112	0,070181	-0,03725	-162,422
Триполифосфат натрия	УАМ-50П	20,514	-0,631	0,130442	0,033191	-171,201
	УПМ-100	14,104	-0,358	0,075329	0,005855	-182,577
	УФМ-100	5,531	0,122	0,168999	-0,04728	-47,837

Расхождения результатов эксперимента и рассчитанных по формуле (2) значений составляют не более 10%, что позволяет использовать формулу (2) для инженерных расчетов.

ВЫВОДЫ

Получены экспериментальные данные по коэффициенту электродиффузионной проницаемости тринатрийфосфата и триполифосфата натрия, из водного раствора, через ультрафильтрационные мембраны УАМ-50П, УПМ-100 и УФМ-100; выявлено, что с повышением концентрации исходного раствора коэффициент электродиффузионной проницаемости уменьшается.

Экспериментально определено, что при возрастании плотности тока коэффициент электродиффузионной проницаемости увеличивается.

Для математического описания коэффициента электродиффузионной проницаемости предложена аппроксимационная формула, описывающая зависимость электродиффузионной проницаемости ультрафильтрационных мембран от концентрации исходного раствора, плотности тока и температуры.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Николаев Н.Н.** Диффузия в мембранах. М.: Химия. 1980. 232 с.;
Nikolaev N.N. Diffusion in membranes. M.: Khimiya. 1980. 232 p. (in Russian).
2. **Rubinstein Is.** Electro-Diffusion of Ions. Society for Industrial and Applied Mathematics 5-LfJTL Philadelphia, 1990. 254 p.
3. **Горячий И.В.** Электромембранные процессы . Учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2007. 270 с.;
Goryachiy I.V. Electro membrane processes. Tutorial. M.: RCTU. 2007. 270 p. (in Russian).
4. **Шапошник В.А.** Кинетика электродиализа. Воронеж: Изд-во ВГУ. 1989. 176 с.;
Shaposhnik V.A. The kinetics of electrodialysis. Voronezh: Voronezh State University. 1989. 176 p. (in Russian).
5. **Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.** Перенос ионов в мембранах. М.: Наука 1996. 392 с.;
Zabolotskiy V.I., Nikonenko V.V. Ion transport in membranes. M.: Nauka. 1996. 392 p. (in Russian).
6. **Головашин В.Л., Ковалев С.В., Лазарев С.И., Буланов А.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 9. С. 127-130;
Golovashin V.L., Kovalev S.V., Lazarev S.I., Bulanov A.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol 2009. V. 52. N 9. P. 127-130 (in Russian).
7. **Лурье Ю.Ю., Рыбников А.И.** Химический анализ производственных сточных вод. Изд. 4-е перераб. и доп. М.: Химия. 1974. 336 с.;
Lurie Yu.Yu., Rybnikov A.I. Chemical analysis of industrial wastewater. Publ. 4th rev. and add. M.: Khimiya. 1974. 336 p. (in Russian).
8. **Батунер Л.М.** Математические методы в химической технике. Л.: Химия. 1971. 824 с.;
Batuner L.M. Mathematical Methods in Chemical Engineering. L.: Khimiya. 1971. 824 p. (in Russian).
9. **Васильев Ф. П.** Численные методы решения экстремальных задач. М.: Наука. 1988. 550 с.;
Vasilyev F.P. Numerical Methods for Solving Extremal Problems. M.: Nauka. 1988. 550 p. (in Russian).

Кафедра прикладной геометрии и компьютерной графики

УДК 004.9: 658.567.1: 661.635.12

А.В. Квасюк, Э.М. Кольцова, Р.А. Санду, А.М. Бессарабов

**CALS-ТЕХНОЛОГИЯ ГИБКОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ
ФОСФОРНОГО ШЛАМА**

(Научный центр «Малотоннажная химия», ФГУП «ИРЕА»,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)
e-mail: a.bessarabov@mtu-net.ru, kolts@muctr.ru, office@irea.org.ru

Для утилизации фосфорного шлама (одного из основных отходов фосфорной промышленности) разработан информационный проект гибкого производства переработки фосфорного шлама в фосфиты натрия и свинца, а также гипофосфит натрия. Проект создан на основе информационных CALS-технологий (ISO-10303 STEP).

Ключевые слова: информационные технологии, CALS, гибкое производство, утилизация отходов, фосфорный шлам

ВВЕДЕНИЕ

Фосфорный шлам является наиболее вредным и опасным из отходов производств фосфорсодержащих веществ, а его накопленные объемы, по приблизительным оценкам, насчитывают миллионы тонн. Шлам складировался на территориях заводов и подвергался так называемой влажной концентрации – сбрасывался в гигантские котлованы (шламонакопители), которые затем заливались водой. Благодаря этому обеспечивалась изоляция фосфорного шлама от контактов с воздухом, что позволяло избежать самовозгорания и взрывов фосфорных соединений. Поэтому утилизация данного отхода является в настоящее время актуальной проблемой и внесет весьма ощутимый вклад не только в экономику страны, но и заметно улучшит экологическую обстановку.

Переработка отходов производства и потребления в качестве вторичного сырья, в том числе для производства комплексных фосфорных удобрений [1], – самый распространенный способ уменьшения промышленных выбросов. Разработкой отдельных мероприятий по сокращению отходов и очистке выбросов занимаются многие научно-исследовательские и проектные организации, а также практически все предприятия, имеющие вредные выбросы. Для уменьшения количества отходов на действующих предприятиях часто осуществляют полную или частичную утилизацию отходов путем химической переработки. Несомненными достоинствами такого метода утили-

зации являются сокращение шламоотвальных площадей, сокращение экологической опасности, уменьшение загрязнения грунтовых вод и почв [2].

Разработка промышленных производств для переработки фосфорного шлама проводилась в рамках наиболее современной и перспективной системы компьютерной поддержки – CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта). В основе концепции CALS лежит комплекс единых информационных моделей, стандартизация способов доступа к информации и ее корректной интерпретации по международным стандартам. При этом обеспечиваются единообразные способы управления процессами и взаимодействия всех участников разработки. Основой концепции CALS является повышение эффективности процессов жизненного цикла (ЖЦ) изделия за счет повышения эффективности управления информацией об изделии. Задачей CALS является преобразование ЖЦ изделия в высокоавтоматизированный процесс путем реструктуризации входящих в него бизнес-процессов [3].

При разработке перспективных химических производств показано, что CALS-технологии и основной CALS-стандарт ISO 10303 STEP предлагают способ решения проблемы электронного представления проектно-конструкторской информации при помощи использования стандартизованного интегрированного описания изделия.

Конструкторское электронное описание в соответствии со стандартом ISO 10303 STEP содержит структуру категорий, документы, статусы, группы изделий с их версиями, свойствами, классификациями и др.

СИНТЕЗ ГИБКОЙ ТРЕХПРОДУКТОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ФОСФОРНОГО ШЛАМА

Сотрудниками ФГУП «ИРЕА» и РХТУ им. Д.И. Менделеева были проведены работы по гранту Европейского Сообщества ЕСОРНОS № INCO-СТ-2005-013359 «Утилизация отходов в промышленности фосфорной кислоты через разработку экологически устойчивых и экологически безопасных процессов для широкого класса фосфорсодержащих продуктов». В рамках этих работ были проведены маркетинговые исследования утилизации отходов фосфорной промышленности [4], системные исследования инновационных ресурсов ведущих предприятий, производящих и утилизирующих отходы фосфорсодержащей продукции [5], а также была разработана гибкая двухпродуктовая схема утилизации фосфорного шлама с получением фосфита и гипофосфита натрия [6].

В данной работе, проводимой по Госконтракту Минобрнауки России № 11.519.11.5005, нами был рассмотрен комплекс трех индивидуальных химико-технологических производств утилизации фосфорного шлама, включающий производство фосфита и гипофосфита натрия, а также переработку фосфорного шлама через фосфит натрия до двухосновного фосфита свинца [7]. В производстве двухосновного фосфита свинца используют в качестве сырья фосфит натрия, получаемый в гибком двухпродуктовом производстве [6]. Поэтому нами была разработана гибкая трехпродуктовая схема переработки фосфорного шлама (рис. 1). Данная схема позволяет объединить три производства, а именно: фосфита и гипофосфита натрия, и двухосновного фосфита свинца.

Для объединения данных индивидуальных производств использовались принципы теории гибкости. Гибкое трехпродуктовое производство соответствует сразу двум признакам теории гибких химико-технологических систем, т.е. имеет технологическое и химическое сходство. Если рассматривать технологическое сходство, то на

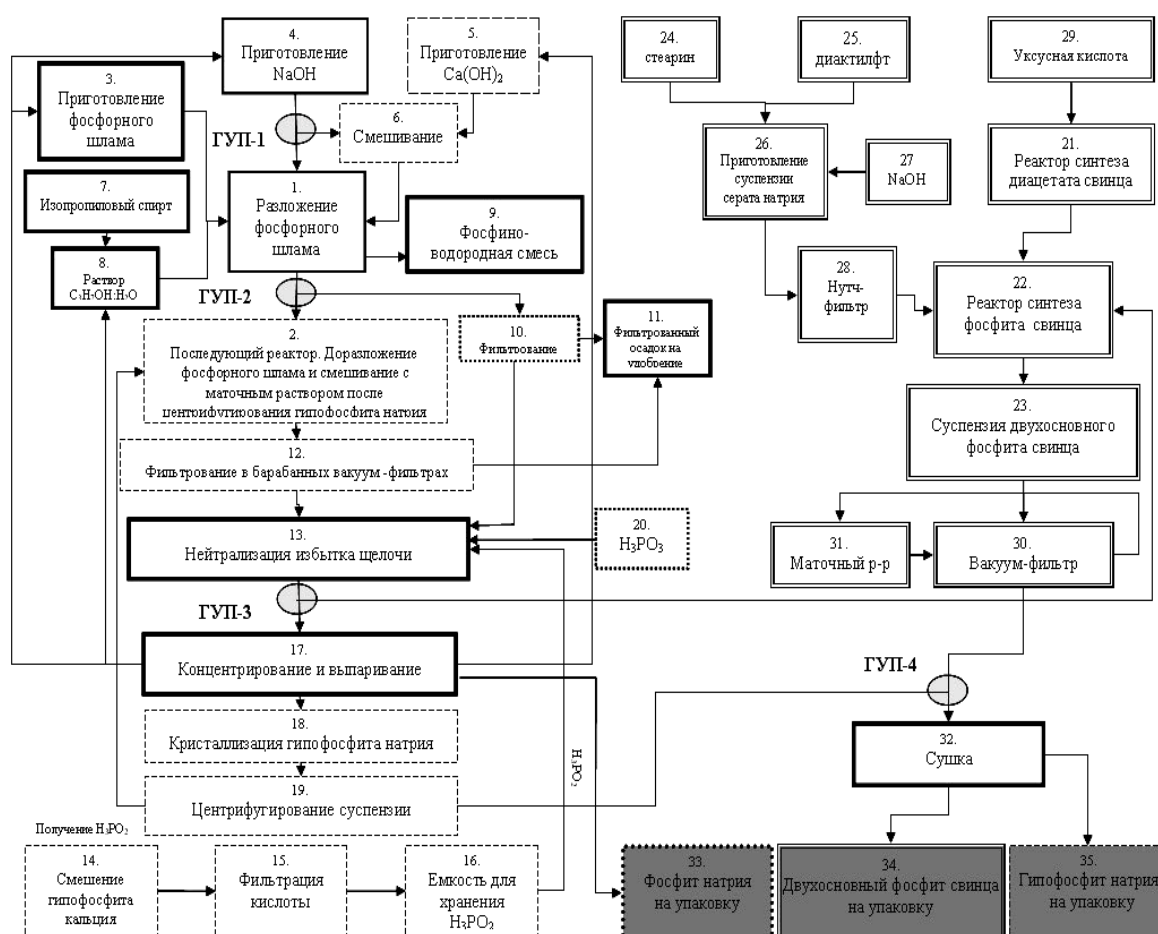


Рис. 1. Гибкая технология производства фосфита натрия, гипофосфита натрия и двухосновного фосфита свинца
Fig. 1. Flexible technology of production of sodium phosphite, sodium hypophosphite and dibasic lead phosphite

этапе проектирования были выделены блоки, характерные для гибкого двухпродуктового производства [6] (гибкие узлы переключения ГУП-1 и ГУП-2), и новые ГУП-3 и ГУП-4, позволяющие проводить выпуск целевых продуктов при минимальных управляющих воздействиях.

В узле ГУП-1 возможно переключение потоков. Поток NaOH (заданной концентрации) со стадии (4) либо сразу направляется в реактор (1) при производстве фосфита натрия, либо – на стадию (6) для смешивания с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при производстве NaH_2PO_2 . После реактора (1) в узле ГУП-2 осуществляется переключение на стадию (10) для отфильтровывания полученной реакционной смеси в случае получения Na_2HPO_3 , либо переключение осуществляется на стадию (2), где происходит доразложение фосфорного шлама и смешение с маточным раствором при получении NaH_2PO_2 .

В узле ГУП-3 также возможно переключение потоков. Раствор Na_2HPO_3 (13) после стадии нейтрализации избытка щелочи направляется либо на стадию (22) в реактор синтеза при производстве $2\text{Pb} \cdot \text{PbHPO}_3$, либо на стадию (17) для концентрирования и выпаривания при производстве Na_2HPO_3 . В узле ГУП-4 осуществляется переключение потоков на стадию сушки (32), либо после стадии (19) центрифугирования суспензии NaH_2PO_2 , либо со стадии (30) после барабанного вакуум-фильтра при производстве $2\text{Pb} \cdot \text{PbHPO}_3$.

Узлы гибкости позволяют осуществлять переключение технологического потока по необходимости (исходя из заказа или спроса на конечный продукт) производства Na_2HPO_3 или NaH_2PO_2 . Существует также возможность сокращения времени производства за счет одновременного получения Na_2HPO_3 и NaH_2PO_2 . Данная технология предоставляет возможность сокращения размера помещения, в котором находится производство, т.к. многие технологические узлы (производства Na_2HPO_3 и NaH_2PO_2) совмещены.

Для трехпродуктового гибкого производства на подготовительном этапе измельчают фосфорсодержащий шлам в дробилках до размера частиц, оптимальных для взаимодействия с NaOH, а затем готовят раствор. Стадии технологического производства разбиты нами на 18 следующих этапов.

1. Приготовление раствора гидроокиси кальция. В емкости (5) параллельно процессу дробления фосфорного шлама происходит процесс приготовления $\text{Ca}(\text{OH})_2$, путем растворения CaO в воде до концентрации 65%.

2. Приготовление раствора NaOH. Данная стадия (4) так же аналогична стадии приготовления NaOH при производстве фосфита натрия. Щелочь разбавляется до концентрации 45%, в каче-

стве растворителя используется вода. Затем смешивают полученные растворы NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в емкости (6).

3. Разложение фосфорного шлама в реакторе (1). Загружается шлам в реактор из позиции (3), туда же поступает полученный раствор из емкости (6). По прошествии некоторого времени в реактор заливают раствор $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (7), необходимый для более полного извлечения фосфора из шлама. При этом из реактора удаляется фосфинводородная смесь. Стадия разложения шлама характерна для производства и Na_2HPO_3 , и NaH_2PO_2 .

4. После прохождения стадии (1) разложения шлама ГУП-1 осуществляет переключение подачи раствора либо на стадию (10) фильтрования (при производстве Na_2HPO_3), либо на стадию (2) при производстве NaH_2PO_2 .

5. Доразложение шлама в дополнительном реакторе (2). Из реактора (1) полученную смесь направляют в реактор (2), при этом смешивая с маточным раствором после центрифугирования NaH_2PO_2 . После завершения реакции раствор из дополнительного реактора (2) поступает в барабанные вакуум-фильтры (12). Стадия характерна только при производстве NaH_2PO_2 .

6. Фильтрование в барабанных вакуум-фильтрах для приготовления NaH_2PO_2 . Полученный раствор из реактора (2) отфильтровывается в барабанных вакуум-фильтрах (12). Осадок, образовавшийся при фильтровании, удаляют и используют как удобрение в сельском хозяйстве. Раствор, пропущенный через вакуум-фильтры (12) поступает в нейтрализатор (13).

7. Нейтрализация избытка NaOH. После прохождения барабанных вакуум-фильтров раствор, состоящий из NaH_2PO_2 (8%), Na_2HPO_3 (9%) и CaHPO_3 (25%) поступает в нейтрализатор (13). Нейтрализация избытка NaOH производится разбавленной H_3PO_2 , находящейся в емкости (16). Стадия нейтрализации характерна как для производства Na_2HPO_3 , так и NaH_2PO_2 .

8. Приготовление H_3PO_2 . Готовый продукт $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2)$ с концентрацией 12% смешивают с щавелевой кислотой. Полученный раствор фильтруют (15) и образовавшуюся фосфорноватистую кислоту хранят в емкости (16), по мере необходимости, используя в стадии нейтрализации (13).

9. Концентрирование NaH_2PO_2 и фосфита натрия. На стадии (17) концентрируют (путем выпаривания) NaH_2PO_2 для дальнейшей тонкой фильтрации, которая осуществляется на стадии (18). При этом образовавшуюся натриевую щелочь и NaH_2PO_2 направляют в рецикл. Фосфит натрия после прохождения стадии (17) через ГУП-3, идет на упаковку (33).

10. Кристаллизация NaH_2PO_2 (18) и центрифугирование суспензии (19). После прохождения стадии кристаллизации (18) суспензия направляется в центрифугу. Образовавшийся маточный раствор идет в рецикл через дополнительный реактор (2). После стадии центрифугирования (19) NaH_2PO_2 направляется на сушку (32) для удаления из продукта излишней влаги. Данная стадия регулируется ГУП-4, который осуществляет переключение подачи сырья со стадии (19) центрифугирования или со стадии (30) из вакуум-фильтра.

11. После осуществления основного технологического цикла производства после стадии сушки (32), NaH_2PO_2 поступает на упаковку (20).

12. Приготовление раствора Na_2HPO_3 . Раствор Na_2HPO_3 по трубопроводу поступает из стадии (13) и направляется в реактор синтеза $2\text{Pb} \cdot \text{PbHPO}_3$ (22). При необходимости pH раствора корректируется уксусной кислотой.

13. Приготовление раствора стеарата натрия (мыла). Раствор $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ готовят в аппарате (26). В аппарат заливают свежеприготовленный раствор NaOH (27) с концентрацией 1,4 г/л. Раствор NaOH нагревают до 90-95 °С и при энергичном перемешивании вручную через люк загружают стеарин (24). Реакция омыления проходит за 20-30 мин. Готовый раствор мыла должен содержать небольшой избыток NaOH . С целью устранения пыления продукта в готовый раствор мыла добавляют диоктилфталат (25), перемешивают раствор еще 10 минут, поддерживая температуру 85-90°С.

14. Синтез $\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ проводят в аппарате (21). Включают мешалку, нагревают до 60°С, затем через загрузочный люк загружают уксусную кислоту (29). Перемешивают 10-15 минут. Поддерживая в аппарате температуру 60°С, перемешивают раствор в течение 1,5-2 часов. В реакторе протекает реакция: $3\text{PbO} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{H}_2\text{O}$ с образованием двухосновного диацетата свинца. Раствор охлаждают до 20°С, перегружают в аппарат (22).

15. Получение гидрофобизированного $2\text{Pb} \cdot \text{PbHPO}_3$. В перемешиваемый раствор двухосновного диацетата свинца при 20°С из аппарата (21) приливают раствор Na_2HPO_3 . Одновременно через люк заливают горячий раствор стеарата натрия (26). Суспензию $2\text{Pb} \cdot \text{PbHPO}_3$ сливают в аппарат (23).

16. Фильтрация суспензии. Фильтрацию суспензии производят на барабанном вакуум-фильтре (БВФ), с фильтрующей поверхностью 1 м² (30). В качестве фильтровальной ткани применяют бязь и перхлорвиниловую ткань (снизу - 2 слоя бязи, сверху - 1 слой перхлорвиниловой тка-

ни), а также в качестве фильтрующего материала можно применять фильтрматкаль или бельтинг. Из аппарата (23) суспензия при непрерывном перемешивании самотеком поступает в корыто БВФ (30). Избыток суспензии из корыта через переливной штуцер насосом возвращается в аппарат (23). Фильтрация суспензии и отдувка осадка производятся непрерывно. Отжатый продукт срезается ножом БВФ и по закрытому лотку ссыпается в приемную тару (полиэтиленовый мешок). Маточный раствор откачивают попеременно в сборники (31).

17. Сушку продукта – пасты $2\text{Pb} \cdot \text{PbHPO}_3$ проводят горячим воздухом в двух аппаратах (32) типа «кипящий слой» бицилиндроконической формы. Пасту продукта с влажностью 35-40% загружают в приемный бункер, откуда с помощью шнека подают на решетку площадью 0,05 м. Готовый продукт ссыпается в приемный бункер, из которого каждые 30-40 минут производят его выгрузку и расфасовку (34).

18. После осуществления основного технологического цикла производства – стадии (32) сушки, $2\text{Pb} \cdot \text{PbHPO}_3$ поступает на упаковку (20).

Разработанная технология позволяет получать из фосфорного шлама сразу три целевых продукта: фосфит и гипофосфит натрия, а также двухосновный фосфит свинца. При этом применение принципов построения гибких производств позволяет повысить эффективность данной технологии.

CALS-ПРОЕКТ ГИБКОЙ ТРЕХПРОДУКТОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ФОСФОРНОГО ШЛАМА

Основное внимание при рассмотрении этапов жизненного цикла (ЖЦ) изделия в концепции CALS (маркетинг, проектирование, производство, реализация и эксплуатация) было уделено проектированию. Для важнейшего этапа проектирования «Исходные данные на проектирование» (ИДП) были разработаны готовые схемы баз данных, называемые в стандарте CALS (ISO 10303) «протоколами (правилами) применения». Эти протоколы представляют собой типовые решения в рамках созданного CALS-проекта.

В структуру ИДП CALS-проекта входит 17 обязательных разделов: общие сведения о технологии (1); характеристика выполненных научно-исследовательских и опытных работ, положенных в основу исходных данных для проектирования (2); технико-экономическое обоснование рекомендуемого метода производства (3); патентный формуляр (4); техническая характеристика исходного сырья, вспомогательных материалов основ-

ных и конечных продуктов (5); физико-химические константы и свойства исходных, промежуточных и конечных продуктов (6); химизм, физико-химические основы и принципиальная технологическая схема производства (7); рабочие технологические параметры производства (8); материальный баланс производства (9); техническая характеристика побочных продуктов и реализуемые отходы производства; области их применения и методы утилизации (10); математическое описание технологических процессов и аппаратов (11); данные (рис. 2) для расчета, конструирования, вы-

бора основного промышленного технологического оборудования (12); рекомендации для проектирования автоматизации производства (13); аналитический контроль производства (14); методы и технологические параметры очистки химически и механически загрязненных сточных вод, обезвреживания газовых выбросов и ликвидации вредных отходов (15); мероприятия по технике безопасности промсанитарии и противопожарной профилактики (16); указатель отчетов и рекомендуемой литературы по рассматриваемой технологии производства (17).

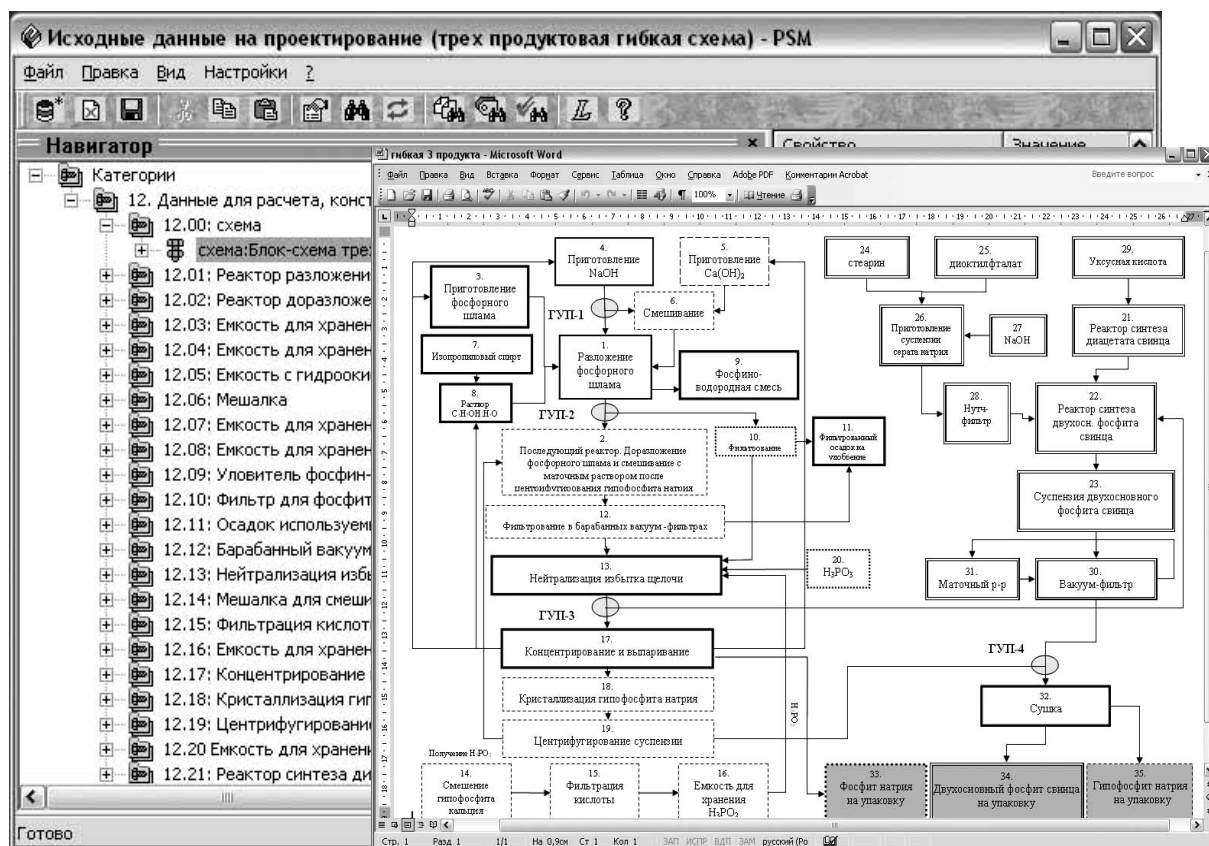


Рис. 2. Элемент CALS-проекта «Исходные данные на проектирование»: гибкая трехпродуктовая схема переработки фосфорного шлама

Fig. 2. Element of CALS-project: “Initial data for designing”: flexible three-products scheme of phosphoric sludge processing

Разработанная гибкая схема (рис. 1) занесена в информационный CALS-проект (рис. 2) со всеми технологическими характеристиками, чертежами используемого оборудования и др. Схема включает 35 химико-технологических блоков: 10 совмещенных блоков, которые используются в производстве $Pb \cdot PbHPO_3$, Na_2HPO_3 и NaH_2PO_2 (сплошная линия); 3 блока, относящихся только к производству Na_2HPO_3 (точечная линия); 10 блоков, относящихся только к производству NaH_2PO_2 (пунктирная линия); 12 блоков, относящихся только к производству $Pb \cdot PbHPO_3$ (двойная линия). Для перехода с продукта на продукт в схему включены 4 гибких узла переключения (ГУП-1-4).

Современный уровень разработки инновационной продукции тесно связан с CALS-технологиями, то есть с использованием единого информационного пространства на всех этапах жизненного цикла продукции – от проектирования и эксплуатации до утилизации. Внедрение информационных CALS-технологий для проектирования гибкого производства фосфита натрия, двухосновного фосфита свинца и гипофосфита натрия позволяет получить продукцию не только с высокими техническими характеристиками, но и обеспечить полное послепродажное сопровождение, включая документацию в электронном виде.

Разработка конструкторской документа-

ции проводилась с применением специализированного программного обеспечения для автоматизированного проектирования «AutoCAD» [6]. Для удобства хранения и сокращения времени поиска, некоторые крупные чертежи и блок-схемы были переведены в PDF-файлы. Этот же прием использовался для хранения крупных текстовых документов, подготовленных в редакторе Word.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение CALS-технологий в разработанной гибкой трехпродуктовой технологии переработки фосфорного шлама позволяет обеспечить планируемое качество продукции в интегрированной системе компьютерной поддержки путем электронного документирования всех процессов проектирования и технологий производства. Эффективность разработанной технологии повышается за счет информационной интеграции и сокращения затрат на бумажный документооборот, повторный ввод и обработку информации, а также обеспечивает преемственность результатов работы в комплексных проектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Рассохина Л.Ю., Белова Н.П., Леонов В.Т.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 46-48;
Rassokhina L.Yu., Belova N.P., Leonov V.T. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 6. P. 46-48 (in Russian).
2. **Лотош В.Е.** Переработка отходов природопользования. Екатеринбург: Полиграфист. 2007. 503 с;
Lotosh V.E. Wastes treatment of nature management. Ekaterinburg: Poligrafist. 2007. 503 p. (in Russian).
3. **Бакаев В.В., Судов Е.В., Гомозов В.А.** Информационное обеспечение, поддержка и сопровождение жизненного цикла изделия. М.: Машиностроение-1. 2005. 624 с.;
Bakaev V.V., Sudov E.V., Gomozev V.A. Dataware, support and maintenance of life produce cycle. M.: Mashinostroenie-1. 2005. 624 p. (in Russian).
4. **Bessarabov A., Zakolodina T., Alyakin A., Zaikov G.** // Chemistry & Chemical Technology. 2009. V. 3. N 3. P. 241-246.
5. **Bessarabov A., Bulatov I., Kvasyuk A., Kochetygov A.** // Clean Technologies and Environmental Policy. 2010. V. 12. Issue 6. P. 601-611.
6. **Bessarabov A.M., Kvasyuk A.V., Zaikov G.E.** // Journal of the Balkan Tribological Association. 2009. V. 15. N 4. P. 599-610.
7. **Аганина А.В., Стругацкая А.Ю., Кольцова Э.М., Васильева Л.В.** Патент РФ № 2110475. 1998;
Aganina A.V., Strugatskaya A.Yu., Koltsova E.M., Vasil'eva L.V. RF Patent 2110475. 1998 (in Russian).

Кафедра информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д.И. Менделеева

УДК 614.842.611:539.61:661.635.13

Д.Н. Лапшин, А.В. Кунин, С.А.Смирнов, А.П. Ильин

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ОГНЕТУШАЩЕГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ АММОФОСА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: tis@isuct.ru

В работе для улучшения свойств огнетушащих порошков на основе аммофоса применялись белая сажа марки БС-120 и гидрофобизирующая кремнеорганическая жидкость ГКЖ 136-14. Показано, что с использованием механохимической активации аммофоса в мельницах с энергонапряженностью 21,942 кДж/(с·кг) в присутствии добавок БС-120 и ГКЖ 136-14 можно получить огнетушащие порошки, обладающие высокой способностью к водоотталкиванию (250-300 мин) и низкой склонностью к влагопоглощению (2,1, 2,2 %).

Ключевые слова: аммофос, гигроскопичность, водоотталкивание, влагопоглощение, смачивание, краевой угол смачивания, скорость смачивания, гигроскопическая точка

Огнетушащие порошковые составы (ОПС) - это высокодисперсные системы, состоящие из основных компонентов (солей неорганических кислот, обладающих свойством ингибировать пламя), и добавок, повышающих текучесть и препятствующих слеживанию составов. Свойства ог-

нетушащих порошков (огнетушащая эффективность, текучесть, слеживаемость, гигроскопичность и т.д.) зависят от их состава и технологии получения. Основным компонентом для получения ОПС класса АВСЕ является аммофос.

По значению гигроскопической точки аммофос относится к сильно гигроскопичным солям – 50-60 % [1]. Вследствие гигроскопичности порошок аммофоса при хранении склонен к слеживанию и комкованию за счет адсорбции воды из атмосферного воздуха. Это приводит к снижению текучести порошка (что замедляет скорость его истечения из огнетушителя) и, как следствие, к падению огнетушащей эффективности. Для придания порошку водоотталкивающих свойств используется гидрофобизация [2], которую в работе проводили в процессе диспергирования аммофоса, введением кремнеорганической жидкости ГКЖ-136-14 (полиэтилгидридсилоксан) в количестве 0,5 % от массы композиции. Это способствует резкому снижению способности изделий и материалов смачиваться водой и водными растворами при сохранении паро- и газопроницаемости. Для повышения текучести аммофоса и предотвращения его налипания на стенки мельницы в процесс измельчения вводили немодифицированный (негидрофобизированный) диоксид кремния марки БС-120 (ГОСТ 18307-78) в количестве от 1,0 до 4,5 % масс.

Исследование адгезионных свойств поверхности огнетушащего порошкового состава (взаимодействие частиц порошка и жидкости на границе раздела фаз жидкость – твердое тело – газ) позволяет получить данные о качестве порошка и целесообразности выбранной технологии его производства.

Целью работы является исследование влияния количества добавок БС-120 и ГКЖ 136-14, вводимых в состав ОПС на основе аммофоса, а также условий его механохимической активации в мельницах на его эксплуатационные свойства (фракционный состав, способность к водоотталкиванию, склонность к влагопоглощению, кажущуюся насыпную плотность, краевой угол смачивания) для придания порошку гидрофобных свойств и уменьшения гигроскопичности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измельчение аммофоса проводили в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 с ударно-сдвиговым характером нагружения, частота колебаний 930 мин^{-1} , масса загружаемого материала составляла 40,0 г, энергонапряженность мельницы при данных параметрах составляла $21,942 \text{ кДж}/(\text{с} \cdot \text{кг})$.

Фракционный состав определяли методом ситового анализа; склонность к влагопоглощению – по отношению массы влаги, содержащейся в навеске, к массе этой навески; способность к водоотталкиванию – по визуальной оценке способ-

ности сохранения капли воды во времени на поверхности слоя порошка.

Значение гигроскопической точки аммофоса рассчитывали по изменению массы навески образцов при разной относительной влажности воздуха, соответствующей концентрациям серной кислоты: 10, 20, 44, 64, 71, 93,6 % масс. Оценку смачиваемости (адгезионных свойств) порошка проводили по скорости впитывания им жидкости и краевому углу смачивания (θ°) (количественная оценка адгезионного взаимодействия частиц ОПС со смачивающей жидкостью). Поверхность твердого тела гидрофобна при значениях $90^\circ \leq \theta < 180^\circ$.

Ранее [3] была определена взаимосвязь времени диспергирования и размера фракции порошка с его эксплуатационными характеристиками. Установлено, что измельченный в течение 5 минут в вибромельнице аммофос (количество подведенной энергии $6,9 \text{ кДж/г}$) обладает минимальным значением склонности к влагопоглощению (2,2 %), что согласно [4] удовлетворяет требованиям пожаротушения. В работе использовали образцы с размером частиц менее 50 мкм, поскольку они обладают наименьшей адгезией. Кроме того, данная фракция аммофоса предпочтительна в производстве огнетушащих составов [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как указывалось ранее, порошок аммофоса гигроскопичен и не обладает гидрофобными свойствами (образец 1, табл. 1). В работе уменьшение адгезионного взаимодействия между порошком аммофоса и смачивающей жидкостью достигалось гидрофобизацией. Перед гидрофобизацией аммофос измельчался в течение 30 с в вибромельнице для активации поверхности и улучшения закрепления гидрофобизатора. При этом налипания порошка на стенки мелющего оборудования не происходило.

Добавление к аммофосу ГКЖ в количестве 0,5 % приводит к снижению скорости смачивания с 0,13 до 0,11 г/мин, краевой угол θ стремится к 90° , способность к водоотталкиванию увеличивается с 0 до 100 мин, наблюдается рост гигроскопической точки до 80 %. Улучшение гидрофобных свойств связано с блокировкой активных центров адгезии – поверхностных точечных дефектов, несущих электрический заряд, за счет адсорбции крупноразмерных многоатомных дипольных молекул ГКЖ на поверхности порошка [6, 7]. Высокая пористость белой сажи (удельная поверхность не менее $120 \text{ м}^2/\text{г}$) способствует уменьшению краевого угла смачивания с 87° до 75° (образец 4).

При механохимической активации смеси, содержащей аммофос, БС-120 и ГКЖ 136-14 гидрофобизируется не только аммофос, но и белая сажа (образец 5, табл. 1). За счет адгезии белой сажи на поверхности аммофоса образуется структурно-механический барьер, препятствующий агрегации частиц. Данные явления подтверждаются низкой скоростью смачивания 0,044 г/мин и способностью к водоотталкиванию более 120 минут. Адсорбция гидрофобизирующей жидкости и адгезия белой сажи интенсифицируют диспергирование компонентов ОПС, налипание на стенки оборудования при измельчении уменьшается с 25 до 0 % соответственно для аммофоса и образца 5 (табл. 1). Совместное измельчение аммофоса, белой сажи и ГКЖ ведет к гидрофобизации всех компонентов смеси, что обеспечивает высокую степень гидрофобности порошка (образец 5, табл. 1, рис. 1).

Проведено исследование влияния количества вводимой белой сажи на свойства порошка при постоянном содержании гидрофобизатора

0,5 %. Содержание белой сажи увеличивали до 4,5 % от общей массы (табл. 1, образцы 2, 5-8, рис. 1, 2).

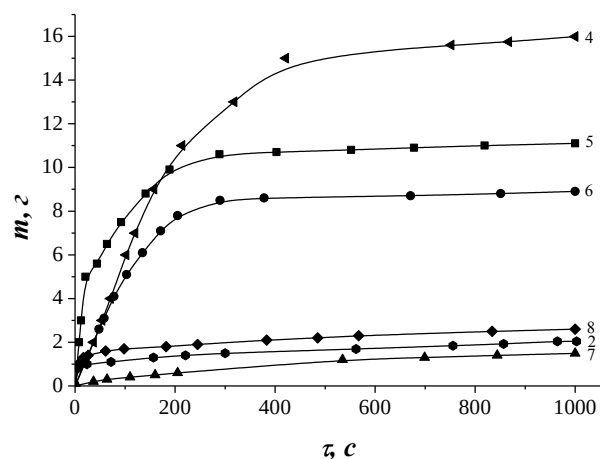


Рис. 1. Изменение массы порошка (m , г) (образцы 2, 4-8, табл. 1) от времени поглощения насыщенного раствора аммофоса (τ , с)

Fig. 1. Change of powder weight (m , g.) (samples 2, 4-8, table 1) vs. time of absorption of saturated solution of ammophos (τ , s)

Таблица 1

Влияние добавок на смачиваемость аммофоса
Table 1. The effect of additives on the wettability of ammophos

№	Количество аммофоса, %	Термообработка, °С	Добавка, %		Скорость смачивания, г/мин.		Краевой угол смачивания, (θ°)	Способность к водоотталкиванию, τ , мин	Значение гигроскопической точки, %
			ГКЖ 136-14	БС-120	Насыщенный раствор аммофоса	Спирт			
1	100,0	-	-	-	0,130	0,31	87	0	54-59*
2	99,5	-	0,5	-	0,110	1,25	90	100	80
3	99,5	65	0,5	-	0,042	0,64	90	100	-
4	95,5	-	-	4,5	1,086	1,15	75	0	-
5	95,5	-	0,5	4,5	0,044	-	-	Более 120	79
6	96,5	-	0,5	3,0	0,036	-	-	Более 120	80
7	95,5	-	0,5	2,0	0,025	-	-	Более 120	79
8	96,5	-	0,5	1,0	0,055	-	-	Более 120	80

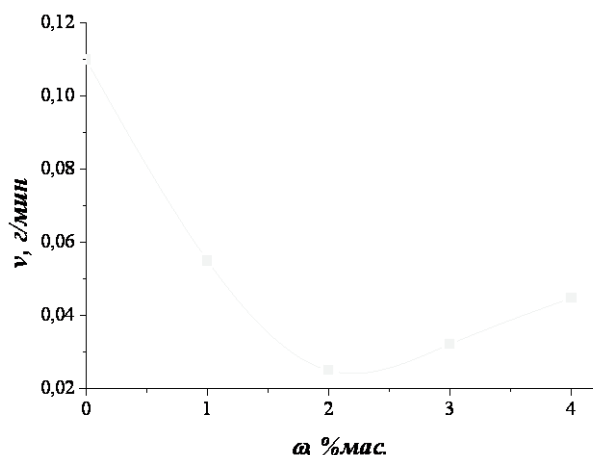


Рис. 2. Зависимость скорости смачивания порошка (v , г/мин) от количества вводимой белой сажи БС-120 (ω , %мас.)

Fig. 2. Change of powder wetting rate (v , g/min) vs. the amount of inputted carbon white CW-120 (ω , wt%).

Значения гигроскопических точек образцов (табл. 1), при различном содержании белой сажи в порошковой смеси, изменяются незначительно (79 – 80 %). Данное явление объясняется тем, что аммофос в составе композиции является единственным водорастворимым веществом. Поэтому образование его насыщенного раствора при контакте с воздухом в течение длительного периода времени будет начинаться при постоянном значении относительной влажности воздуха, соответствующей гигроскопической точке аммофоса.

Минимальная скорость смачивания (0,025 г/мин) соответствует образцу, содержащему БС-120 в количестве 2,0 % (образец 7 табл. 1, рис. 2). Кроме того, для смачивания порошка с содержанием белой сажи менее 2,0 % требуется в 4-7 раз меньше жидкости, чем для составов, в которых количество белой сажи увеличивается от 2,0 до 4,5 %

(образцы 7, 8 и 5, 6 соответственно, рис. 1). С точки зрения гидрофобных свойств данные порошковые составы удовлетворяют ГОСТ Р 53280.4-2009 [4]. Однако они имеют низкую насыпную плотность, что не позволяет рационально использовать объем технических средств пожаротушения. Поэтому для достижения необходимого качества огнетушащей композиции в состав ОПС вводился второй основной компонент – сульфат аммония [8].

Выполнены исследования свойств композиции, полученной механическим смешением сульфата аммония с гидрофобизированным аммофосом (табл. 1, образцы 5, 6, 7). Сульфат аммония готовился измельчением исходного сырья с последующей его классификацией (140-250 мкм) (табл. 2).

Огнетушащие композиции с содержанием белой сажи 1,0 и 1,5 % обладают высокой способностью к водоотталкиванию – 250, 300 мин и низкой склонностью к влагопоглощению – 2,2, 2,1 % соответственно (табл. 2). Полученные огнетушащие порошки удовлетворяют требованиям [4].

Таким образом, в работе изучено влияние количества белой сажи, вводимой в состав ОПС, на его гигроскопичность (табл. 2). Установлено,

что образец, содержащий 1,5 % масс. БС-120, обладает наилучшими эксплуатационными характеристиками – равномерное распределение частиц по фракционному составу, высокое значение кажущейся насыпной плотности для неуплотненного и уплотненного порошка (770 и 1190 кг/м³ соответственно) и наибольшая способность к водоотталкиванию 300 мин.

Для придания огнетушащей композиции гидрофобных свойств необходимо проводить совместное измельчение смеси аммофоса, белой сажи (БС-120) и ГКЖ-136-14 в соотношении 95,0, 4,5 и 0,5 % масс. соответственно. Количество энергии, подведенной к измельчаемому веществу, для данного вида мельницы должно составлять 6,9 кДж/г. В процессе диспергирования порошка происходит закрепление гидрофобизатора на активных центрах аммофоса и белой сажи, вследствие чего происходит увеличение краевого угла смачивания до 90 °, а также способности к водоотталкиванию до 120 мин и более. Наблюдается резкое снижение скорости смачивания с 0,130 до 0,044 г/мин (образцы 1 и 5 соответственно, табл. 1).

Таблица 2

Эксплуатационные характеристики ОПС различного состава
Table 2. The operation characteristics of fire extinguishing powder of various compositions

№	Содержание компонентов в ОПС, %				Механоактивация, мин	Наименование показателя / Результат анализа							
	аммофос	сульфат аммония	белая сажа БС-120	ГКЖ 136-14		Кажущаяся насыпная плотность порошка, кг/м³		Грансостав (остаток на сите с сеткой), %				Влагопоглощение, %	Способность к водоотталкиванию, мин
						неуплотненного	уплотненного	100-250 мкм	71-100 мкм	50-71 мкм	<50 мкм		
ГОСТ Р 53280.4-2009						не менее 700	не менее 1000					не более 3,0	не менее 120
1	45,8	53,0	1,0	0,2	5	800	1230	59,5	0,5	1,9	38,1	2,2	250
2	45,3	53,0	1,5	0,2	5	770	1190	57,5	0,8	1,4	40,3	2,1	300
3	44,8	53,0	2,0	0,2	5	790	1060	50,6	0,1	1,2	48,1	1,2	150

ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии. Учеб. пособие для вузов. Л.: Химия. 1985. 384 с.;
Pozin M.E., Zinyuk R.Yu. Physical and chemical foundations of inorganic technology. Tutorial for High School. L.: Khimiya. 1985. 384 p. (in Russian).
2. Пашенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко А.А., Круглицкая В.Я. Гидрофобизация. Киев: Наукова думка. 1973. 240 с.;
Pashchenko A.A., Voronkov M.G., Mikhaylenko A.A., Kruglitskaya V.Ya. Hydrophobization. Kiev: Naukova dumka. 1973. 240 p. (in Russian).
3. Смирнов С.А., Кунин А.В., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Вып. 11. С. 641-645;
Smirnov S.A., Kunin A.V., Ilyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. N 11. P. 641-645 (in Russian).
4. ГОСТ Р 53280.4-2009. Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 4. Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования и методы испытаний;
GOST R 53280.4-2009. Automatic gas fire extinguishing systems. Extinguishing substances. Part 4. Dry fire extinguishing powders. General technical requirements. Test methods.
5. Curtis T. Ewing, Francis R. Faith, James B. Romans, Charles W. Siegmman, Ralph J. Ouellette, J. Thomas

- Hughes, Homer W. Cathart // Scaling Studies. 1995. V. 31. N 1. P 23-43
6. Кувшинников И.М. // Хим. промышленность. 1992. № 1. С. 29-34;
Kuvshinnikov I.M. // Khim. Promyshlennost 1992. N 1. P. 29-34 (in Russian).
7. Кувшинников И.М. // Хим. промышленность. 1992. № 2. С. 24-28;
- Kuvshinnikov I.M. // Khim. Promyshlennost. 1992. N 2. P. 24-28 (in Russian).
8. Лапшин Д.Н., Кунин А.В., Смирнов С.А., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 77-80;
Lapshin D.N., Kunin A.V., Smirnov S.A., Ilyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 11. P. 77-80 (in Russian).

Кафедра технологии неорганических веществ

УДК 621.359.3

Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВАХ КОБАЛЬТ-НИКЕЛЬ

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

Показана возможность получения электролитических сплавов кобальта и никеля с различным соотношением компонентов. Разработаны составы электролитов и режимы электроосаждения. Измерены внутренние напряжения в получаемых покрытиях.

Ключевые слова: электроосаждение, электролиты, бинарные сплавы, внутренние напряжения

Ранее [1] нами была показана возможность получения доброкачественных электролитических сплавов кобальта и никеля из ряда сульфатно-оксалатных электролитов, проанализирована роль процессов комплексообразования в соответствующих равновесных системах, выявлено наличие устойчивой зависимости состава осаждаемого сплава от плотности тока.

В настоящей работе выполнено исследование процессов электролиза в системах $\text{Co}^{2+}-\text{Ni}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{Cl}^- - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{NH}_3$ и $\text{Co}^{2+}-\text{Ni}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{Cl}^- - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}-\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{NH}_3$. При этом начальная концентрация $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ варьировалась от 10 до 135 г/л, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – от 5 до 54 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 200 г/л, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 10 г/л, H_3BO_3 – от 0 до 30 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 20 г/л, KCl – от 0 до 10 г/л. Растворы электролитов готовили из реактивов марки «ч.» на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Температуру растворов поддерживали с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$ с помощью термостата UTU-2. Исследуемый диапазон температур составлял от 20 до 60°C . Электроосаждение проводили в ячейке из органического стекла объемом 120 мл с использованием анодов из никеля и

кобальта. В качестве катодов использовали медные образцы 1×2 см. Подготовка образцов включала обезжиривание в 10% растворе NaOH при температуре $60-80^\circ\text{C}$ (2 мин) и травление в концентрированной HNO_3 (1-2 с) с промежуточными промывками. Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом согласно ГОСТу 9.301-86 и ГОСТу 9.302-88. Состав покрытия определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии [4]. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1, в качестве датчика потенциала использовали программатор ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом режиме, площадь рабочего электрода 0.07 см^2 . Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно водородного электрода. Выход по току рассчитывали по методике [5].

Исследование процесса выделения сплава кобальт-никель на медных электродах показало, что получение доброкачественных покрытий возможно в интервале плотностей тока от 0.5 до 3 А/дм^2 (а в некоторых случаях и более). Для практического использования можно рекомендовать ряд сульфатных и сульфатно-оксалатных электролитов,

состав которых представлен в таблице (безоксидные электролиты № 4 и 5 разработаны с учетом рекомендаций [2, 3]). Катодная поляризация (ΔE) составляет -0.926 В для электролита № 1, -1.049 В – для электролита № 2, -0.962 В – для электролита № 3, -0.723 В – для электролита № 4, -0.802 В – для электролита № 5, -0.948 В – для электролита № 6, -0.931 В – для электролита № 7 (при плотности тока 2 А/дм²). В процессе электролиза значение pH рабочего раствора в случае электролитов № 1, 2, 3, 6 и 7 увеличивается, а в случае электролитов № 4 и 5 уменьшается. Зависимость pH раствора от количества электричества показана на рис. 1. Покрытия получаются равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Отсутствуют какие-либо признаки питтинга. Повышение плотности тока сопровождается снижением содержания в сплаве кобальта и увеличением содержания никеля (рис. 2).

Таблица
Состав перспективных электролитов для получения сплавов Co-Ni
Table. The promising electrolyte compositions for Co-Ni alloys obtaining

Электролит:	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
Температура, °С	40	35-40	35-40	20	20	40	40
Состав электролита							
Компонент	Концентрация, г/л						
NiSO ₄ ·7H ₂ O	20	20	20	115	5	5	5
CoSO ₄ ·7H ₂ O	20	20	20	135	54	54	54
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	150	100	100	–	–	100	120
CH ₃ COONa·3H ₂ O	10	10	–	–	–	–	10
H ₃ BO ₃	–	–	20	25	30	30	–
NiCl ₂ ·6H ₂ O	20	–	–	–	–	–	–
KCl	–	–	–	4.5	10	10	10
Характеристики электролитических сплавов							
Плотность тока	Содержание кобальта/никеля, %						
1.0 А/дм ²	55/45	56/44	68/32	76/24	65/35	68/32	64/36
Выход по току, %							
1.0 А/дм ²	69.2	59.3	58.4	94.0	97.0	37.9	68.9
Микротвердость, ГПа							
0.5 А/дм ²	5.7	6.8	6.8	4.2	5.7	8.7	7.6
1.0 А/дм ²	6.6	7.3	4.9	5.7	5.4	8.2	7.6
3.0 А/дм ²	8.2	8.2	5.7	8.2	6.1	8.8	8.2
Шероховатость, мкм							
0.5 А/дм ²	0.437	0.590	0.654	0.402	0.419	0.359	0.326
1.0 А/дм ²	0.399	0.305	0.505	0.404	0.448	0.414	0.398
3.0 А/дм ²	0.797	0.453	0.832	0.536	0.811	0.807	0.805

Для осаждаемых покрытий методом деформации гибкого катода были получены данные об изменении внутренних напряжений (рис. 3). Измерения показали, что покрытия обладают внутренними напряжениями растяжения. В электролите № 1 минимальное значение внутреннего напряжения достигается после 40 минут процесса

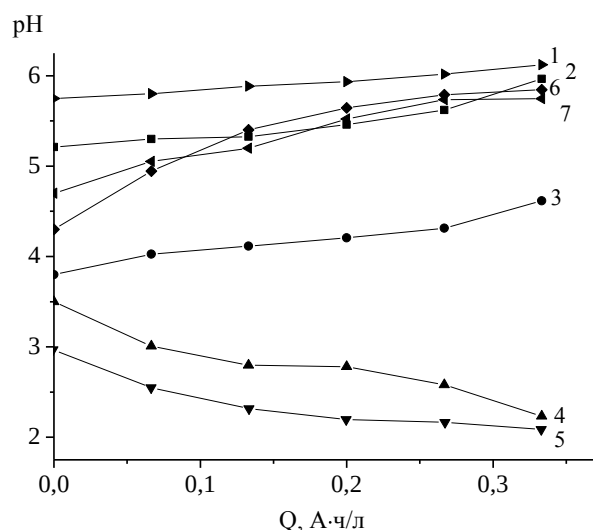


Рис. 1. Зависимость pH электролитов № 1-7 от количества прошедшего электричества

Fig. 1. Dependence of pH for electrolytes N 1-7 on quantity of passed electricity

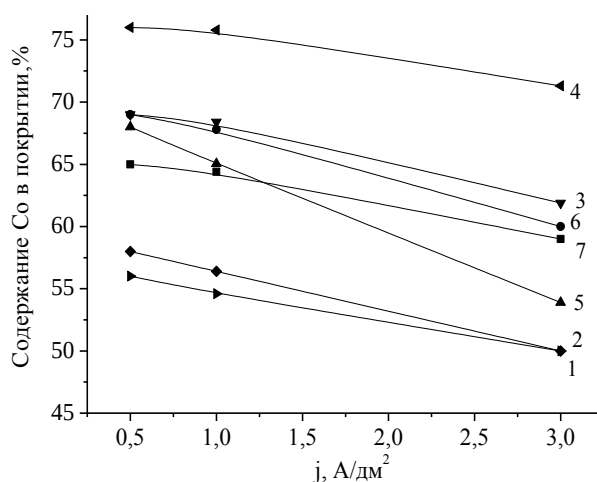


Рис. 2. Влияние плотности тока на состав сплава Co-Ni
Fig. 2. Influence of the current density on a composition of the Co-Ni alloy

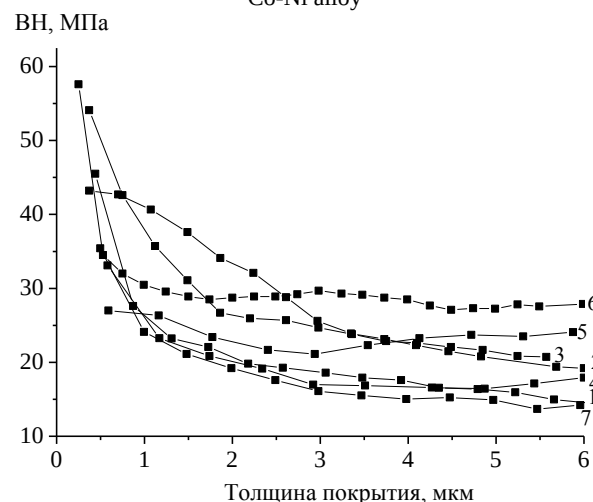


Рис. 3. Зависимость внутренних напряжений от толщины покрытия
Fig. 3. Dependence of internal stresses on coating thickness

электролиза (что соответствует толщине покрытия 5.7 мкм), в электролите №2 – после 40 мин (5.4 мкм), в электролите №3 – после 40 мин (5.1 мкм), в электролите №4 – после 20 мин (3.8 мкм), в электролите №5 – после 15 мин (2.9 мкм), в электролите №6 – после 20 мин (1.5 мкм), в электролите №7 – после 30 мин (5.2 мкм). Установлено, что с ростом толщины покрытия внутренние напряжения уменьшаются, что, по-видимому, связано с укрупнением структуры. Введение в состав электролита оксалата аммония значительно повышает равномерность осаждаемого сплава кобальт-никель (за счет увеличения рассеивающей способности электролита, способствующей более равномерному распределению металлов по поверхности катода) и позволяет получить покрытия с лучшими механическими свойствами, чем при использовании простых безоксалатных электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 68;

2. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия. 1974. 559 с.;
Laiyner V.I. Protective coatings of metals. M.: Metallurgia. 1974. 559 p. (in Russian).
3. Вячеславов П.М. Новые электрохимические покрытия. Л.: Лениздат. 1972. 264 с.;
Vyacheslavov P.M. New electrochemical coatings. L.: Lenizdat. 1972. 264 p. (in Russian).
4. Ермаченко Л.А. Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. М.: Химия. 1997. 207 с.;
Ermachenko L.A. Atomic absorption analysis in sanitary-and-hygienic researches. M: Khimiya. 1997. 207 p. (in Russian).
5. Бахчисарайцын Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия. 1990. 304 с.;
Bakhchisaraytsyan N.G., Borisoglebskiy Yu.V., Burkat G.K. Practicum in applied electrochemistry. L: Khimiya. 1990. 304 p. (in Russian).

Кафедра технологии электрохимических производств,
кафедра аналитической химии

УДК 666 + 546.18

В.Ф. Вернер, В.К. Бишимбаев, Т.М. Худякова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ФОСФОРНОШЛАКОВЫХ ШИХТАХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛЛАСТОНИТА

(Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова)
e-mail: verner.vf@mail.ru

Изучением процессов минералообразования в системе «шлак – кв.песок» установлено, что при спекании гранулированных фосфорношлаковых шихт, наибольший интерес представляет температурный интервал 850-950°C. В этом интервале преобладают фазовые превращения, связанные с появлением и увеличением количества жидкой фазы, образующейся при разложении акерманита и куспидина. В образовавшейся жидкой фазе растворяется корректирующая кремнеземистая добавка и при дальнейшем повышении температуры до 1000-1050°C наблюдается преимущественная кристаллизация низко-температурного волластонита игольчатого габитуса.

Ключевые слова: электротермофосфорный шлак, синтетический волластонит, корректирующая добавка, отбеливающая добавка, грануляция, кристаллизация, минералообразование

Игольчатый волластонит (β -CaO·SiO₂) – многофункциональный минерал с постоянно растущим на него спросом, используемый в качестве микроармирующего наполнителя для повышения эксплуатационных свойств силикатных и компо-

зиционных материалов. Потребность в волластоните на мировом рынке составляет в настоящее время более 750 тыс. тонн/год при стоимости от 400 до 900 долларов США за тонну. Процесс обогащения природных волластонитовых руд обеспе-

чивает выход целевого продукта 35-49% и связан с образованием большого количества отвалов некондиционного сырья [1-4].

Организация промышленного производства синтетического волластонита на основе отходов промышленности перспективна как с точки зрения экономики, так и для решения экологических проблем в местах массового накопления техногенных электротермических шлаков фосфорного производства, в частности: в России – Куйбышевский фосфорный завод, в Казахстане – Ново-Джамбулский фосфорный завод.

Для получения щебня на фосфорных заводах часть расплава сливается в траншеи, в которых расплав остывает на воздухе и кристаллизуется сравнительно медленно. Известно [5-6], что при кристаллизации такого расплава в качестве первичной фазы выделяется псевдоволластонит (α -CaO·SiO₂) – 35÷65% и почти вслед за ним мелилит - акерманит (Ca₂[Al, MgSi]Si₂O₇) – 10÷50%. В небольшом количестве зачастую присутствует и низкотемпературная модификация (β -CaO·SiO₂) игольчатого габитуса – 5÷10%. Соотношение между волластонитовой и мелилит-акерманитовой фазами зависит от основности шлака, режима охлаждения и колебания малых составляющих. В качестве второстепенной фазы в закристаллизованном шлаке содержится куспидин 3CaO·2SiO₂·CaF₂.

Суммарное содержание в шлаках волластонитовой фазы составляет 45÷75%, что в среднем близко к содержанию волластонита в природных рудах. Это определяет перспективность использования фосфорного шлака для получения более дешевого игольчатого синтетического волластонита по сравнению с затратами на обогащение природных волластонитовых руд.

В настоящем исследовании использован закристаллизованный шлак Джамбулского ПО «Химпром» траншейного охлаждения, состав которого колеблется в пределах (мас.%): SiO₂ 40-48; CaO 45-50; Al₂O₃ 0,8-2,5; MgO 1,3-4,3; Fe₂O₃ 0,2-1,55; P₂O₅ 0,8-3; Na₂O+K₂O 0,7-1,1; SO₃ 0,2-1,6; F⁺ 2,3-3; C 0,2-2,0.

Использована фракция шлака с размером частиц менее 5 мм, выбрасываемая в отвалы после экскавации, дробления и отсева на фракции. Более крупные фракции закристаллизованного шлака используются в дорожном строительстве, в качестве наполнителя в бетонах. Относительно медленное охлаждение шлакового расплава обуславливает, в основном, его кристаллическое строение: содержание кристаллической фазы составляет ~90%, стекловидной ~10%.

Основная идея при получении синтетического волластонита заключается в учете темпера-

турной области устойчивого образования β -волластонита и влияния корректирующей добавки. Эти факторы обеспечивают синтез игольчатого волластонита и стеклофазы; последняя в процессе дальнейшей термообработки приводит к дополнительной кристаллизации волластонита.

В качестве корректирующей добавки использовался белый природный кварцевый песок Фогелевского месторождения следующего химического состава, мас.%: SiO₂=94,2; CaO=1,6; Al₂O₃=0,34; MgO=0,4; Fe₂O₃=0,6; Na₂O=0,9; п.п.п.=1,0. Размер частиц от 0 до 0,6 мм.

Для изучения условий управляемого минералообразования в системе «шлак – кв. песок» была приготовлена серия шихт (смесей) с соотношением CaO/SiO₂ от 1,17 до 0,36.

Известно, что теоретической основой синтеза волластонита является обеспечение в шихте соотношения CaO:SiO₂, равного 1:1 или 0,9:1, соответствующего содержанию в волластоните CaO=48,3%, SiO₂=51,7%. Однако, использование отходов промышленности и природного сырья связано с содержанием в них примесных оксидов, не входящих в состав игольчатого волластонита и снижающих выход целевого продукта. Кроме того, при использовании ускоренных (неравновесных) наиболее экономичных режимов термообработки шихт, эти примесные оксиды могут входить в состав волластонита в виде примесей захвата и изоморфных замещений части CaO и SiO₂ на MgO, FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, P₂O₅, F, S и др., что может оказывать влияние как на свойства синтезируемого волластонита, так и на содержание последнего в продукте синтеза. Поэтому считаем, что для каждого вида используемых компонентов необходимо уточнение соотношения CaO:SiO₂ для обеспечения максимального выхода волластонита игольчатой структуры с сохранением высоких эксплуатационных свойств последнего при минимальном содержании остаточной стекловидной фазы или образующихся второстепенных минералов.

За технологическую основу в работе нами принята керамическая технология спекания смесей, включающая сухое совместное измельчение (помол) компонентов с последующей грануляцией порошковой смеси при увлажнении путем окатывания и термическую обработку гранул (окатышей) из смеси компонентов. Совместный помол компонентов производился до 5% остатка на сите с 3500 отв/см². Термическая обработка гранул (окатышей) производилась при 1200°C в течение 60 мин. Продукты термообработки подвергались рентгенофазовому анализу, результаты которого представлены на рис. 1.

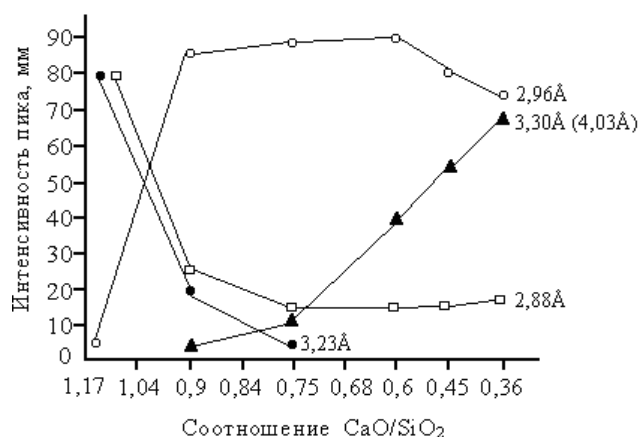


Рис. 1. Изменение фазового состава термообработанных (1200°C – 60 мин) электротермофосфорных шихт в зависимости от соотношения CaO/SiO₂: ● – псевдоволластонит; □ – акерманит; ○ – волластонит; ▲ – кварц (кристобалит)
 Fig. 1. Change of the phase composition of heat-treated (1200°C – 60 min) electro thermo phosphoric charges depending on the ratio of CaO/SiO₂: ● – pseudowollastonite; □ – akermanite; ○ – wollastonite; ▲ – quartz (cristobalite)

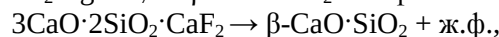
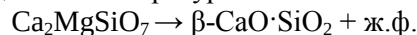
Рентгенограммы получали на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3. Рентгенофазовые исследования показали, что корректировка шлаковой шихты кварцевым песком до соотношения CaO/SiO₂, равного 0,9, вызвала резкое изменение в фазовом составе продукта: отмечается уменьшение дифракционных максимумов псевдоволластонита ($d=3,23\text{Å}$) и акерманита ($d=2,88\text{Å}$) и увеличение дифракционных максимумов низкотемпературного волластонита ($d=2,96\text{Å}$), при этом последний становится преобладающей фазой.

Следует отметить, что температура 1200°C является областью стабильного существования псевдоволластонита таблитчатого габитуса. Областью же стабильного существования игольчатого волластонита являются температуры ниже 1150°C. Образование же и преимущественное выделение β- волластонита в несвойственной для него температурной области (1200°C) является результатом стабилизирующего влияния кремнезема на низкотемпературную модификацию волластонита, что не противоречит теории О.А. Есина и П.Л. Гельда, согласно которой введение кремнеземистого компонента способствует усложнению структуры силикатных группировок и обеспечивает переход псевдоволластонита (α-CaO·SiO₂) с кольцевой структурой в волластонит (β-CaO·SiO₂) цепочечной структуры [7-8].

Увеличение добавки кв. песка к шлаку приводит к изменению дифракционного максимума $d=2,88\text{Å}$, принадлежащего мелилиту, до $d=2,85\text{Å}$, что вызвано перестройкой его решетки в акерманитовую разность – геленит, количество

которого в составах с соотношением CaO/SiO₂ от 0,75 до 0,36, сохраняется постоянным и составляет 3-5%.

Снижение дифракционных максимумов акерманита в составах «шлак + кв. песок» может свидетельствовать о его частичном разложении на волластонит и жидкую фазу и полное разложение куспидина в температурной области 830-910°C:



что согласуется с результатами исследований термодесорбции электротермофосфорного шлака [9-10].

Образующаяся жидкая фаза от разложения акерманита и куспидина при обогащении ее кремнеземистым компонентом (кварцевым песком) и при дальнейшем подъеме температуры до 1200°C обеспечивает дополнительную кристаллизацию низкотемпературного волластонита.

В составах с соотношением CaO/SiO₂, равным 0,75, кристаллизация псевдоволластонита не обнаруживается, однако отмечаются дифракционные максимумы кварца в форме кристобалита ($d=3,33$ и $4,03\text{Å}$), интенсивность которых возрастает с увеличением в шихте количества кварцевого песка при соотношениях CaO/SiO₂ от 0,75 до 0,36.

Максимальное образование волластонита отмечается в составах с соотношением CaO/SiO₂ от 0,9 до 0,6. При дальнейшем увеличении содержания кремнеземистого компонента в шихте до соотношения CaO/SiO₂ $0,45\div 0,36$, отмечается снижение дифракционных максимумов волластонита за счет увеличения доли кварца, не вступившего в твердофазовое взаимодействие.

Таким образом, на основе исследований процесса минералообразования в системе «шлак – кв. песок», установлена стабилизирующая роль кремнеземистого компонента на образование низкотемпературной модификации волластонита, что может быть использовано для управления процессами кристаллизации последнего при синтезе из шихт на основе электротермических шлаков фосфорного производства. Определена область оптимальных составов шлаковых шихт, в которых при соотношениях CaO/SiO₂ $0,9\div 0,75$, обеспечивается наибольшее образование β- волластонита.

Одним из важных требований, предъявляемых к волластониту, является его белизна. Поэтому для повышения белизны целевого продукта и соответственно расширения области его применения, в качестве отбеливающей добавки к шихте «шлак + кв. песок» использовался оксид цинка комбината «Ачполиметалл» в количестве, соответствующем стехиометрическому от содержания серы в шлаке

Отбеливание продукта термообработки происходит в результате обменной реакции $\text{FeS} + \text{ZnO} = \text{ZnS} + \text{FeO}$. Сульфид цинка не окрашивает стеклокристаллический материал, а образующийся оксид железа (FeO) имеет более светлую окраску, по сравнению с FeS или Fe_2O_3 . Кроме того, кристаллы сульфида цинка, вследствие кристаллографического сходства решеток, являются центрами для кристаллизации на них волластонита из стекловидной фазы [11-12].

На основе проведенных исследований разработан способ и технология получения волластонита: выход синтетического волластонита в продукте термообработки гранулированной шихты не менее 86-90%, длина иголок волластонита 5-20 мкм при коэффициенте белизны 91-94 (по стеклу МС-14), что отвечает требованиям технических условий на волластонитовый концентрат [13].

Рентгенограмма полученного нами синтетического волластонита (рис. 2) свидетельствует о его почти мономинеральном составе при минимальном (5-6%) присутствии примесных акерманита и кварца.

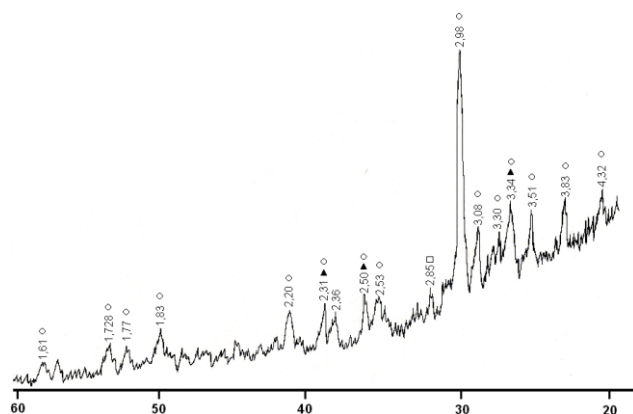


Рис. 2. Рентгенограмма синтетического волластонита:
○—волластонит; □—акерманит; ▲—кварц (кристобалит)
Fig. 2. The X-ray pattern of synthetic wollastonite: ○—wollastonite; □—akermanite; ▲—quartz (cristobalite)

Термическая обработка гранулированной трехкомпонентной шихты при 1000-1050°C обеспечивает преимущественный синтез в продукте термообработки микроигольчатого волластонита с длиной иголок 5-20 мкм (рис. 3).

Последующее измельчение продукта термообработки — микроигольчатого волластонита перед его использованием в качестве наполнителя в различных композиционных материалах, вследствие характерной способности его кристаллов расщепляться на тонкие волокна, позволяет получать нанопорошки синтетического волластонита с размерами менее 100 нм.

Установлено, что при спекании гранулированных фосфорношлаковых шихт наибольший

интерес представляет температурный интервал 850-950°C, в котором при нагревании начинают преобладать фазовые превращения, связанные с появлением и увеличением количества жидкой фазы, образующейся при разложении акерманита и куспидина, и являющейся средой, в которой растворяется корректирующая кремнеземсодержащая добавка и обеспечивается, при дальнейшем повышении температуры до 1000-1050°C, преимущественная кристаллизация низкотемпературного волластонита игольчатого габитуса.

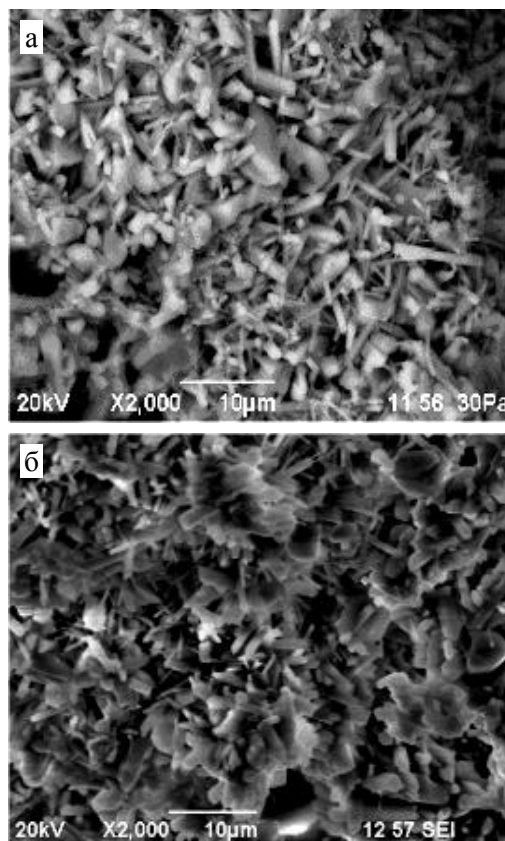


Рис. 3. Микроструктура синтетического волластонита (увеличение 2 000х), полученного спеканием шихты: а) при 1000°C; б) при 1050°C

Fig. 3. Microstructure of synthetic wollastonite (magnification is 2000x) obtained by charge sintering: а) at 1000°C; б) at 1050°C

Расчетная стоимость 1 тонны синтетического волластонита при годовом производстве 45 000 тонн не превышает 100 долларов США, что в 3-4 раза ниже мировых цен на волластонитовый концентрат из природных руд.

Использование дешевого синтетического волластонита является наиболее целесообразным по сравнению с природным и обеспечивает утилизацию силикатных отходов фосфорного производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Rieger Konrad C.** //Amer. Ceram. Soc. Bull. 1991. N 5. P. 888.
2. **Тюльник В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И., Стародубцев Н.П.** Волластонит — уникальное минеральное сырье

- многоцелевого назначения. М.: Руды и металлы. 2003. С. 15-17;
- Tyulnik V.A., Tkach V.R., Eirykh V.I., Starodubtsev N.P.** Wollastonite – is a unique mineral raw material of all-purpose using. M.: Rudy i metally. 2003. P. 15-17 (in Russian).
3. **Hare C.H.** // Mod. Paint and Coatings. 1993. V. 83. P.12
 4. **Абдрахимов Е.С., Ковков И.В., Абдрахимов В.З.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 84-86;
Abdrakhimov E.S., Kovkov I.V., Abdrakhimov V.Z. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 2. P. 84-86 (in Russian).
 5. **Владимирова Л.А., Эпельбаум М.Б.** Фазовый состав, структура и некоторые свойства фосфорных шлаков. Сб. тр. Химические и металлургические шлаки. Челябинск. 1968. С. 28-37;
Vladimirova L.A., Apelbaum M.B. Phase composition, structure and some properties of phosphoric slags. Collected works. Chemical and metallurgical slags. Chelyabinsk. 1968. P. 28-37 (in Russian).
 6. **Вернер В.Ф.** Процессы кристаллизации фосфорсодержащих шлаковых стекол и разработка технологии стеклокристаллических материалов на их основе. Дис... д.т.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1990. С. 70-78;
Verner V.F. The processes of crystallization of phosphoric-containing slag glasses and development the technology of glassceramic materials on their base. Doctor dissertation for technical science. M.: MCTU. 1990. P. 70-78 (in Russian).
 7. **Есин О.А., Гельд П.Л.** Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2. М.: Металлургия. 1956. С. 139-333;
Esin O.A., Geld P.L. Physical chemistry of pyrometallurgical processes. P. 2. M.: Metallurgiya. 1956. P. 139-333 (in Russian).
 8. **Киселева Д.В., Огородова Л.П., Топор Н.Д.** // Докл. АН СССР. 1978. № 5. С. 245;
Kiselyova D.V., Ogorodova L.P., Topor N.D. // Dokl. AN SSSR. 1978. N 5. P. 245 (in Russian).
 9. **Shairer J.F., Yoder H.S., Tilley C.E.** The High-Temperature Behavior of Synthetic Melilites in the Join Gehlenite – Coda Melilito – Akermanite. Carnegic Institute. 1966. Book 65. P. 217-226.
 10. **Лерке П.П.** Получение белого портландцемента на основе фосфорных шлаков и некоторые вопросы отбеливания клинкера. Дис...к.т.н. Ташкент: Ташкентский политехнический институт. 1979. С. 61-68;
Leрке P.P. Production the white portlandcement on base of phosphoric slag and some questions of clinker bleaching process. Candidate dissertation for technical science. Tashkent: Tashkent polytechnical institute. 1979. P. 61-68 (in Russian).
 11. **Павлушкин Н.М.** Основы технологии ситаллов. М.: Стройиздат. 1979. С. 229-235;
Pavlushkin N.M. Bases of glass-ceramic technology. M.: Stroyizdat. 1979. P. 229-235 (in Russian).
 12. **Минаков А.Г., Сас Р.И., Голиус Т.Е., Сорока В.Т.** // Сб. тр. Шлакоситаллы. М.: Стройиздат. 1970. С. 147-150;
Minakov A.G., Sas R.I., Golius T.E., Soroka V.T. // Collected works Slag glass-ceramics. M.: Stroyizdat. 1970. P.147-150 (in Russian).
 13. **Вернер В.Ф., Худякова Т.М., Михайлова В.И.** Инновационный пат. РК №21203. 2009. Бюл. №5. 4 с.;
Verner V.F., Khudyakova T.M., Mikhaylova V.I. Innovative patent. RK №21203. 2009. Bul. N 5. 4 p. (in Russian).

НИИ «Строительные материалы, строительство и архитектура»

М.Ф. Бутман*, Н.Л. Овчинников*, В.В. Арбузников*, А.В. Агафонов**

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА Al-ПИЛЛАРИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

**Институт химии растворов РАН)

e-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl1972@newmail.ru

На основе обогащенного Даш-Салахлинского бентонита, интеркалированного полигидроксокомплексами алюминия, получены образцы пилларированного монтмориллонита. Методами рентгенофазового анализа, дифференциально-термического анализа, ИК-спектроскопии, фотометрии и низкотемпературной адсорбции азота исследованы их текстурные и сорбционные свойства: базальное расстояние $d_{001} = 1,6$ нм, удельная площадь поверхности $S_{уд} = 140$ м²/г, средний поперечный размер пор $D_{пор} = 5,5$ нм, наиболее вероятный размер пор $D_{вер} = 4,3$ нм, суммарный объем пор $\Sigma V_{пор} = 0,19$ см³/г.

Ключевые слова: слоистые алюмосиликаты, интеркаляция, полигидроксокомплекс алюминия, пилларированный монтмориллонит

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительное внимание уделяется созданию новых экологически безопасных гибридных и нанокompозитных материалов на основе различных слоистых алюмосиликатных систем (САС) [1,13]. Интеркалированные САС представляют большой интерес для синтеза сорбентов и носителей катализаторов, проводников, оптических и фотоактивных материалов, ионообменников, электродов и мембран. Среди них особое место занимают пилларированные (или столбчатые) материалы [2-4], обладающие уникальными текстурными и физико-химическими свойствами, такими как: развитая удельная поверхность, регулярное распределение микро- и мезопор, термическая стабильность и наличие активных центров различной природы.

Из большого разнообразия САС для получения пилларных материалов следует выделить монтмориллонит (ММ) [2], а поиск исходного сырья для синтеза целесообразно проводить на основе лучших образцов бентонитовых глин [2, 3].

Цель настоящей работы – синтез Al-пилларированного монтмориллонита на основе Даш-Салахлинского бентонита [5], характеризующегося высоким содержанием монтмориллонита, сопоставимым с лучшими образцами других месторождений бентонита в мире, и исследование его текстурных и адсорбционных свойств. Использование полигидроксокомплексов алюминия в качестве интеркалянта на первой стадии исследований является оправданным для работ поискового характера, поскольку их формы и условия образования всесторонне изучены и разработаны рецептуры приготовления интеркалирующего раствора [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Даш-Салахлинский бентонит (Республика Азербайджан, пос. Даш-Салахлы, юго-восточная часть Центрального участка) имеет следующий химический состав [5], масс. %: SiO₂-57,70; TiO₂-1,04; Al₂O₃-13,75; Fe₂O₃-5,36; FeO-0,20; CaO-2,49; MgO-3,13; Na₂O-1,74; K₂O-0,24; P₂O₅-0,16; SO₃-0,65; BaO-0,08; П.П.П.-13,46.

Исследования минералогического состава природного бентонита методом РФА на тонкодисперсных образцах (фракция до прохождения через сито 0063) свидетельствуют о наличии на дифрактограммах рефлексов глинистой составляющей, в основном монтмориллонита ($d=12,6$ Å), кристобалита (4,23 Å), кварца (3,34 Å), плагиоклаза (3,11 Å), кальцита (3,03; 2,27; 1,91 Å) и гипса (1,62 Å).

Из природного бентонита методом отмучивания выделяли монтмориллонит, распуская 20 г глины в 1 л дистиллированной воды. После 24 часовой седиментации верхняя часть жидкости центрифугировалась. В результате получали фракцию со средним размером частиц 2 мкм, которая высушивалась при температуре 100°C.

Выделенный монтмориллонит обогащали ионами Na⁺ ионообменом при его обработке 1М раствором NaCl (10 г ММ на 1 л раствора) при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом (80 °C) в течение 2 часов. Полученную суспензию отмывали от ионов Cl⁻ дистиллированной водой до отрицательной реакции на AgNO₃, центрифугировали и высушивали при температуре 100°C.

Синтез пилларированных образцов. Интеркалирующий раствор готовили гидролизом 0,2 М

раствора $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2 М раствором NaOH при молярном соотношении $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = 2,0$ и pH 4,3 – 4,5 [6] при комнатной температуре. Далее раствор подвергался старению в течение 24 ч при 50 °С, в результате чего происходило образование полигидроксокомплексов $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (ионов Кеггина) [3].

Процесс интеркаляции водной суспензии Na^+ -обогащенного ММ (1%) проводился при капальном введении интеркалирующего раствора (соотношение 3 ммоль Al^{3+} / г глины) и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч при 80 °С. После 12-часовой коагуляции при комнатной температуре суспензию отмывали от ионов Cl^- , центрифугировали и подвергали сушке в вакуумном шкафу при температуре 120 °С. Обжиг при 500 °С (оптимальная температура, не приводящая к деградации микроструктуры монтмориллонита и существенному изменению текстурных характеристик материалов [2]) в муфельной печи в течение 3 часов завершал синтез пилларированного материала.

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ и измерение малоуглового рассеяния проводились на модернизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в CuK_α -излучении. ИК спектры снимали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP с Фурье преобразованием в области частот 400–4000 cm^{-1} . Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ выполнен на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449F3 Jupiter. Сорбционные характеристики и поперечный размер пор образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Nova Quantacrome 1200. Внешнюю удельную поверхность определяли на приборе ПСХ-12. Контроль эффективности интеркалирования полигидроксокомплексов алюминия в ММ осуществляли на фотометре Эксперт 003.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Малоугловые дифрактограммы образцов Al -интеркалированного и пилларированного ММ приведены на рис. 1.

Как видно из рисунка, после проведения интеркалирования происходит смещение пика в сторону малых углов, соответствующее увеличению базального расстояния d_{001} на 0,37 нм, что свидетельствует о внедрении ионов Кеггина в межслоевое пространство монтмориллонита.

Дополнительным свидетельством успешного проведения интеркаляции монтмориллонита полигидроксокомплексами алюминия служит существенное уменьшение концентрации ионов алюминия в интеркалирующем растворе до и по-

сле интеркаляции от 243 до 151 мг/л раствора, что соответствует концентрации ионов Al^{3+} в межслоевом пространстве ММ 13,8 мг/г ММ.

После обжига при 500 °С происходит некоторое уменьшение величины d_{001} , связанное с дегидроксилированием полигидроксокомплексов, но межслоевое расстояние остается большим, чем в исходном ММ. Кроме того, наблюдается некоторая потеря кристалличности материала.

На рис. 2 представлены ИК спектры интеркалированных и пилларированных образцов ММ.

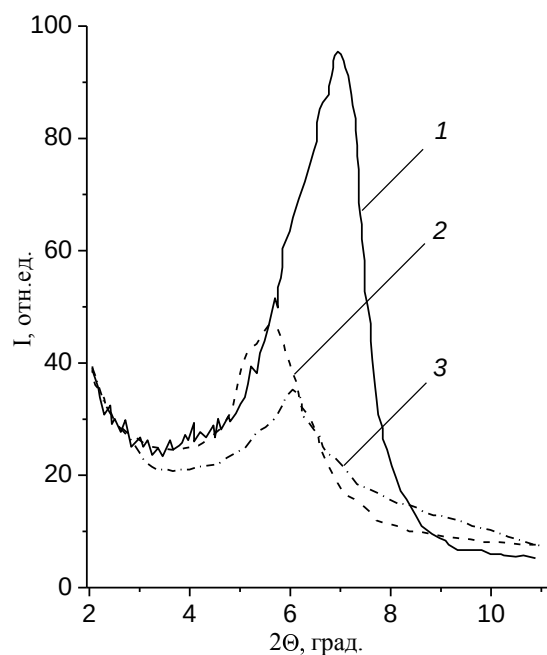


Рис. 1. Малоугловые дифрактограммы исходного (1), интеркалированного (2) и пилларированного (3) ММ. Базальное расстояние d_{001} : 1 – 1,26 нм, 2 – 1,63 нм, 3 – 1,60 нм
Fig. 1. XRD patterns of initial (1), intercalated (2) and pillared (3) montmorillonite. Basal spacing d_{001} : 1 – 1.26 nm, 2 – 1.63 nm, 3 – 1.60 nm

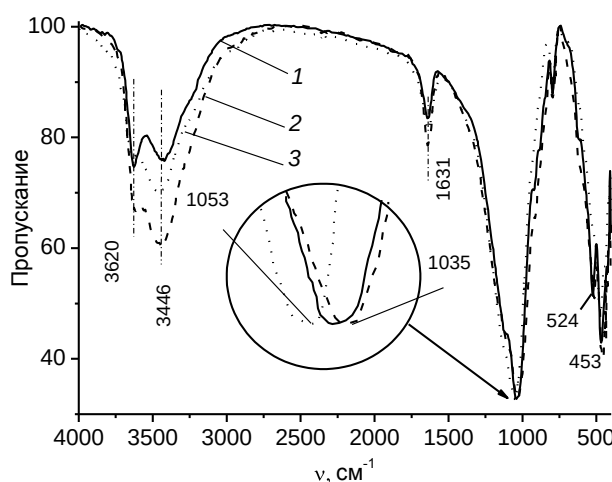


Рис. 2. ИК спектры: 1 – образец исходного ММ; 2 – высушенные образцы; 3 – обожженные образцы
Fig. 2. FTIR spectra of the montmorillonite samples: initial (1); intercalated (2); pillared (3)

Во всех спектрах наблюдаются полосы поглощения, характерные для структуры ММ. Пики с максимумами при 454, 525, 1055 и 1634 см⁻¹ могут быть отнесены в соответствии с данными [9] к деформационным колебаниям Si–O–Si в кремнийкислородных тетраэдрах и Al–O–Si в алюмокислородных октаэдрах, валентным колебаниям Si–O в кремнийкислородных тетраэдрах и деформационным колебаниям OH–групп в структуре воды, соответственно. В случае ММ спектр в области частот между 2500 и 3600 см⁻¹ имеет существенные отличия по сравнению с природным бентонитом. Происходит значительное уширение пика при 3626 см⁻¹, которое, по мнению некоторых авторов [2,3,7], является результатом слияния полос, относящихся к колебаниям связи Кеггин ион–ОН и Кеггин ион–H₂O с максимумами на частотах 3639 и 3448 см⁻¹, соответственно. Отметим, что обжиг при 500°C не приводит к заметному сужению этой полосы и снижению её интенсивности, что свидетельствует о сохранении воды в межслоевом пространстве ММ. Это не противоречит литературным данным [3], в соответствии с которыми процесс дегидроксилирования начинается лишь после 600°C.

Отметим, что при увеличении концентрации воды в межслоевом пространстве ММ происходит увеличение интенсивности пика, соответствующего колебаниям Si–O в кремнийкислородных тетраэдрах, что согласуется с данными [10]. После обжига образцов наблюдается смещение максимума данного пика в коротковолновую область с 1035 до 1055 см⁻¹, что соответствует аналогичному результату, полученному авторами [12]. Известно, что этот пик имеет два близко расположенных плеча, которые соотносятся с базальными и апикальными колебаниями Si–O [11]. Поскольку апикальное колебание имеет более короткую длину волны, то можно заключить, что после обжига апикальные колебания становятся более активными. Это свидетельствует о вероятной инверсии кремнийкислородных тетраэдров при образовании сшивок пилларов с силикатными слоями ММ [2].

Результаты синхронного термического анализа (табл. 1) показали, что первый эффект на кривых ДСК и ТГ исходного ММ при 70°C (рис. 3) соответствует выделению из минерала физически связанной воды, что сопровождается 6,7%-ой потерей массы.

В случае интеркалированного ММ подобный эффект дегидратации наблюдается при 60°C. Следующий эндотермический эффект наблюдается примерно при 615°C у природного ММ, что выше, нежели чем у интеркалированного образца при 580°C. Он обусловлен потерей конституцион-

ной воды, а также некоторым ослаблением кристаллической решетки, что характерно для монтмориллонитовых глин. При 890°C у природного образца и при 880°C у интеркалированного на кривых ДСК наблюдается экзотермический эффект, отражающий рекристаллизацию аморфных продуктов разложения силикатных слоев. Интеркалированный образец демонстрирует практически аналогичное поведение в сравнении с исходным ММ за исключением присутствия на кривой ДСК третьего небольшого эндотермического пика при 815°C.

Таблица 1

Результаты ТГ-ДСК анализа
Table 1. Results of STA analyses

Образец	Температурный интервал дегидратации, °C	Удаление адсорбированной воды, %	Температурный интервал дегидроксилирования, °C	Удаление конституционной влаги, %
Исходный ММ	30-160	6,7	350-720	4,0
Интеркалированный ММ	30-180	10,7	350-770	8,2

Удаление конституционной влаги в большем объеме из интеркалированного ММ по сравнению с образцом исходного ММ объясняется дегидратацией полигидроксикомплексов (потеря OH–групп в структуре Кеггин иона) и служит дополнительным аргументом результативного интеркалирования.

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 4) для всех образцов характеризуются наличием петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, что типично для мезопористых материалов, относящихся к IV типу по классификации IUPAC.

Форма петли гистерезиса относится к типу H3 по классификации IUPAC, что свидетельствует о наличии щелевидных и плоскопараллельных пор, образованных слоистой структурой материала. Небольшой уступ на десорбционной ветви также указывает на формирование щелевидных пор (рис. 4). На изотермах (рис. 4, (2), (3)) при P/P₀, близких к 1, наблюдается резкий подъем сорбционной кривой, указывающий на наличие в интеркалированных и пилларированных образцах крупных пор, что подтверждается кривой распределения пор по размерам (рис. 4, (б), (в)). Как видно из рис. 5, все три образца характеризуются

унимодальным узким распределением пор по размерам. Отметим, что в литературе сообщается как об уни-, так и бимодальном распределении для ММ разного происхождения, наблюдавшемся в ряде случаев [3, 8].

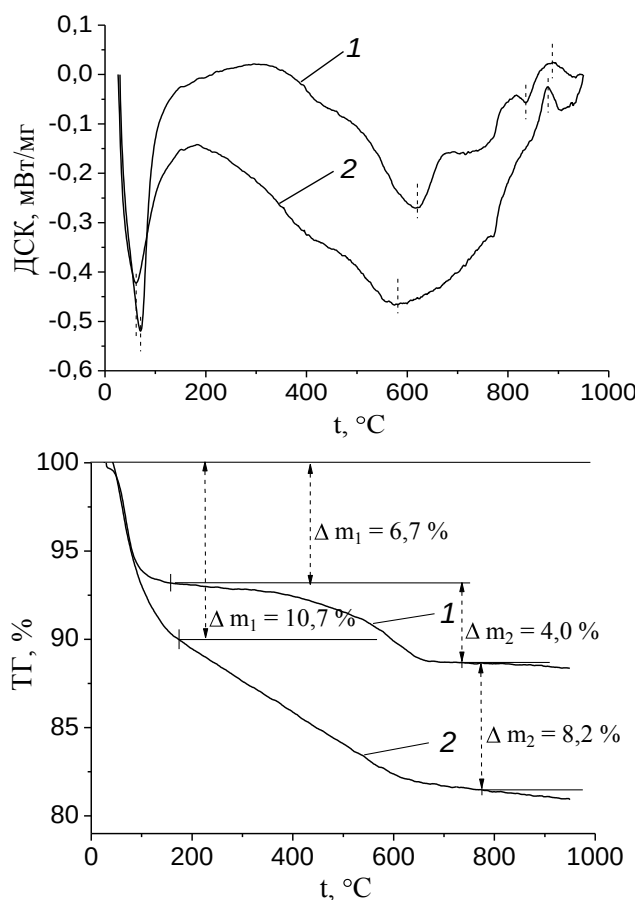


Рис. 3. ДСК и ТГ кривые: 1 - образец исходного ММ; 2 - интеркалированный ММ

Fig. 3. STA curves of the initial (1) and intercalated (2) montmorillonite

В табл. 2 представлены текстурные характеристики образцов. Отметим, что площадь удельной поверхности внутрипорового пространства ($S_{уд}=96-180 \text{ м}^2/\text{г}$) во много раз превосходит площадь внешней поверхности ($S_{уд}^{внеш}=0,5-0,8 \text{ м}^2/\text{г}$) порошкообразных образцов. Удельная площадь поверхности и суммарный объем пор у интеркалированного образца возрастают на 88 % и 25 % соответственно, а у пилларированного – на 46 % и 14 % соответственно.

Такой ход в изменении этих величин, когда обжиг приводит к заметному уменьшению величин $S_{уд}$ и $\Sigma V_{пор}$, согласуется с результатами аналогичных измерений для ряда других образцов ММ [3].

По мнению авторов [3] подобное изменение текстурных свойств является результатом дегидроксилирования пилларов. Кроме того, при

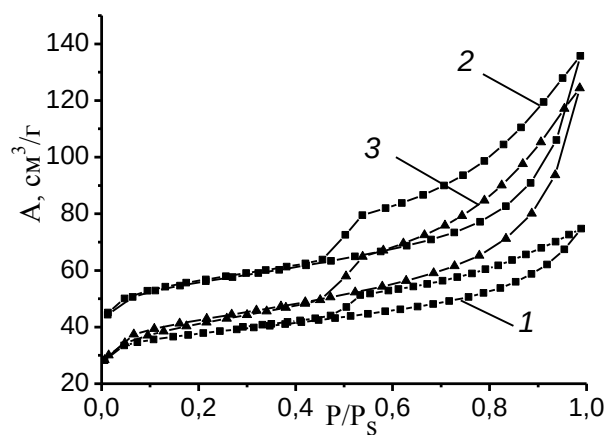


Рис. 4. Изотермы адсорбции азота на исходном (1) интеркалированном (2) и пилларированном (3) ММ

Fig. 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of initial (1); intercalated (2); pillared (3) montmorillonite

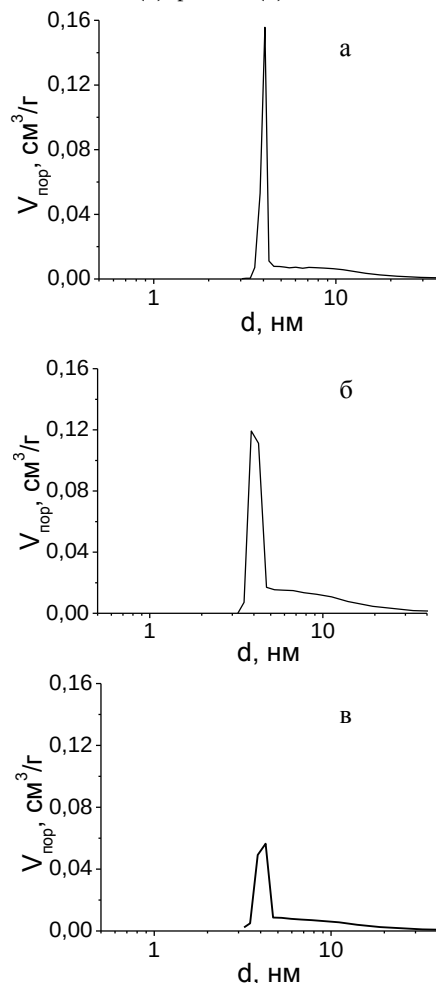


Рис. 5. Кривые распределения пор по размерам для природного (а), интеркалированного (б) и пилларированного (в) ММ

Fig. 5. Pore size distribution of initial (a); intercalated (b); pillared (c) montmorillonite

повышении температуры увеличивается вероятность миграции пилларов к краям силикатных слоев, где происходит их агрегация, приводящая к блокаде межслоевого пространства, а значит к уменьшению экспериментально наблюдаемых $S_{уд}$ и $\Sigma V_{пор}$.

Таблица 2

Текстурные характеристики природного, интеркалированного и пилларированного ММ
Table 2. Textural characteristics of natural, intercalated and pillared montmorillonite

Образец	T, °C	$S_{уд}$, м ² /г	$\Sigma V_{пор}$, см ³ /г	$D_{вер}$, нм	$D_{пор}$, нм
ММ	80	96	0,17	4,1	7,0
Интеркалированный ММ	250	180	0,21	3,9	4,7
Пилларированный ММ	500	140	0,19	4,3	5,5

Интересно отметить, что наиболее вероятный размер пор меняется незначительно. По-видимому, поперечный размер пор, определяемый этим методом, зависит в основном от величины и распределения избыточного отрицательного заряда силикатного слоя монтмориллонита, определяемого емкостью катионного обмена. Можно предположить, что расположение зарядокомпенсирующих катионов (щелочных и щелочноземельных металлов в природном бентоните и ионов Кеггина в интеркалированном) в межслоевом пространстве отвечает своеобразному электростатическому пиннингу в местах локализации примесей двухвалентных металлов, изоморфно замещающих ионы алюминия в алюмоокислородных октаэдрах.

ВЫВОДЫ

На основе монтмориллонита, выделенного из Даш-Салахлинского бентонита, по методике ионного обмена получены образцы, интеркалированные полигидроксокомплексами алюминия.

Обжигом интеркалированных образцов при 500°C получены пилларированные материалы, которые в сравнении с другими аналогичным образом модифицированными монтмориллонитами [3] обладают сопоставимой адсорбционной емкостью.

Текстурные свойства образцов пилларированного монтмориллонита характеризуются уникальным узким распределением пор по разме-

рам. Величины удельной площади поверхности и суммарного объема пор у полученных образцов имеют более высокое значение по сравнению с природным ММ.

Исходя из особенностей текстурных свойств, полученные материалы могут быть рекомендованы для использования в качестве селективных сорбентов, молекулярных сит и носителей катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Елисеев А.А.** Функциональные наноматериалы. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 452 с.; **Eliseev A.A.** Functional nanomaterials. M.: Fizmatlit. 2010. 452 p. (in Russian).
2. **Bergaya F.** // Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd. 2006. V. 1. P. 393 – 421.
3. **Gil A., Korili S.A., Vicente M.A.** // Catalysis Reviews. 2008. V. 50. N 2. P. 153 – 221.
4. **Тимофеева М.Н., Ханхасаева С.Ц.** // Кинетика и катализ. 2009. Т. 53. № 1. С. 63-71; **Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts.** // Kinetika i kataliz. 2009. V. 53. N 1. P. 63-71 (in Russian).
5. **Наседкин В.В.** Даш-Салахлинское месторождение бентонита (становление и перспективы развития). М.: ГЕОС. 2008. 85 с.; **Nasedkin V.V.** Dash-Salahlinskoe deposit of bentonite. M.: GEOS. 2008. 85 p. (in Russian).
6. **Guerra L.D., Airoidi C., Lemos V.P., Angelica R.S.** // Journal of Hazardous Materials. 2008. V. 155. P. 230–242
7. **Katdare S.P., Ramaswamy V., Ramaswamy A.V.** // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. V. 37. P. 329–336.
8. **Yapar S., Torres Sanchez R.M., Emreol M., Weidler P., Emmerich K.** // Clay Minerals. 2009. V. 44. P. 267-278
9. **Navratilova Z., Wojtowicz P., Vaculikova L., Sugarkova V.** // Acta Geodyn. Geomater. 2007. V. 4. N 3(147). P. 59-65.
10. **Lerot L., Low P. F.** // Clays and Clay Minerals. 1976. V. 24. N 4. P. 191 – 199.
11. **Slosiarikova H., Bujdak J., Hlavaty V.** // Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. 1992. V. 13. P. 267-272.
12. **Hongyan X., Xingtong C.** // Advanced Materials Research. 2011. V. 187. P. 112-116.
13. **Захаров О.Н., Ильин А.П., Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 65-69; **Zakharov O.N., Ilyin A.P., Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 5. P. 65-69 (in Russian).

Кафедра технологии керамики и наноматериалов

Е.С. Котлова, М.В. Павловская, Д.Ф. Гришин

**ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА В СИНТЕЗЕ (СО)ПОЛИМЕРОВ
ВИНИЛХЛОРИДА**

(Научно-исследовательский институт химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского)

e-mail: pavlovskaya@ichem.unn.ru

Изучены особенности полимеризации винилхлорида в присутствии циклопентадиенильных комплексов марганца различного строения. Установлено, что металлокомплекс, содержащий в своем составе олефиновый фрагмент, проявляет наибольшую иницирующую способность в синтезе поливинилхлорида. Оценено влияние галогенсодержащих соинициаторов на процесс полимеризации винилхлорида, а также проведена блок-сополимеризация. Исследованы молекулярно-массовые и некоторые физико-химические характеристики синтезированных (со)полимеров.

Ключевые слова: циклопентадиенильные комплексы марганца, винилхлорид, радикальная полимеризация, сополимеры

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид (ПВХ) относится к числу важнейших крупнотоннажных полимеров, обладающих рядом уникальных свойств и характеристик, обуславливающих его широкое практическое применение в различных областях и сферах деятельности [1]. Основным способом получения ПВХ в промышленности является радикальная полимеризация. Радикальная полимеризация винилхлорида (ВХ) приводит к образованию макромолекул нерегулярного строения со многими изомерными формами и структурными дефектами, что связано с высокой реакционной способностью радикальных частиц и их активным участием в побочных процессах. В связи с этим разработка новых эффективных каталитических систем для направленного синтеза полимеров на основе ВХ представляет несомненный интерес. В этом отношении наиболее перспективными являются инициаторы-регуляторы полимеризации на основе комплексов переходных металлов.

Согласно литературным данным, металлоорганические соединения весьма эффективны как катализаторы полимеризации и регуляторы роста цепи для широкого круга акриловых [2,3] и виниловых [4] мономеров. Вместе с тем, применение металлокомплексов в синтезе ПВХ весьма ограничено. Так, известные катализаторы полимеризации ВХ на основе комплексов титана [5,6] и циркония [7], требуют дополнительного введения алюминийорганических соединений. Производные меди и железа позволяют синтезировать ПВХ лишь при относительно высоких температурах 90-130°C [5].

Есть единичные примеры контролируемо-

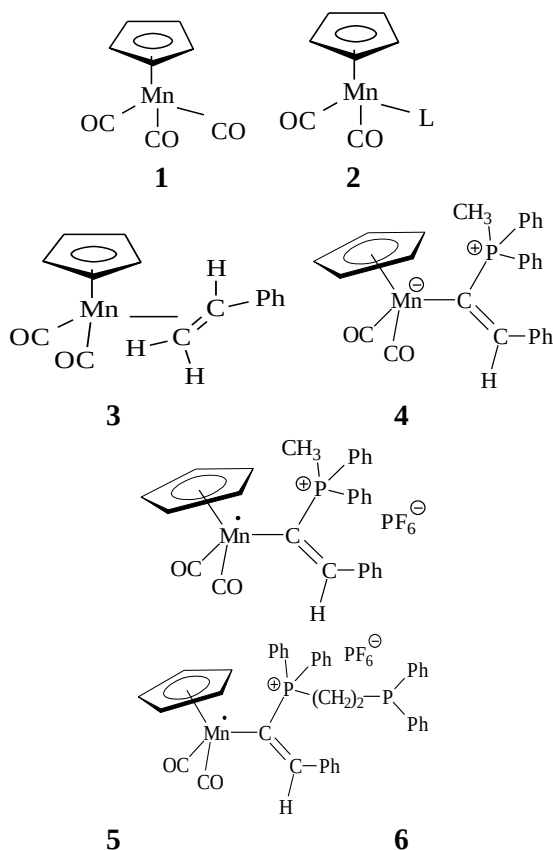
го синтеза ПВХ с использованием катализаторов на основе меди в присутствии галогенсодержащих соинициаторов [8]. Однако данный процесс реализуется лишь в полярных растворителях или их смесях. Кроме того, для эффективного осуществления процесса синтеза требуется дополнительное введение в систему азотсодержащих соединений, которые выполняют функцию координирующих лигандов.

Таким образом, проведение полимеризации ВХ в контролируемом режиме ограничено использованием растворителей (в том числе полярных) высокими температурами, необходимостью введения дополнительных координирующих лигандов и другими трудностями, которые существенно снижают перспективы практического применения данных методов. В связи с этим, разработка новых эффективных каталитических систем и композиций, позволяющих синтезировать ПВХ с определенным комплексом свойств и характеристик в максимально приближенных к промышленным условиям представляет несомненный интерес.

Нами были исследованы особенности синтеза ПВХ, а также сополимеров на основе ВХ, в присутствии комплексов марганца, как переходного металла, с различным лигандным окружением в температурных условиях, приближенных к режимам промышленного синтеза макромолекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс **1** (цимантрен) представляет собой коммерческий продукт. Исследуемые металлокомплексы **2**, **3** [9], **4** [10], **5** [11], **6** [12] были получены по описанным методикам.



Тетрагидрофуран (ТГФ), изопропиловый спирт (ИПС), толуол и другие органические растворители очищали по общепринятым методикам. Физико-химические константы растворителей соответствовали литературным данным [13]. ВХ соответствовал ГОСТу 6-01-23-75. При использовании в качестве соинициатора четыреххлористого углерода (CCl_4), этил-2-бромизобутирата (ЕМА-Br) и йодистого изоамила ($i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$) применяли их свежеприготовленные растворы (0.1 М) в толуоле.

Подготовку образцов проводили следующим образом: точные количества мономера, инициатора и комплексов марганца помещали в стеклянные ампулы, освобождали от кислорода, замораживая реакционную смесь в жидком азоте и откачивая до остаточного давления <1.3 Па, а затем проводили полимеризацию при строго определенной температуре.

Контроль кинетики полимеризации осуществляли в изотермических условиях весовым методом. Ампулу помещали в термостат на строго определенное время. По истечении заданного времени ампулу вынимали и замораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации. Полученные полимеры высаживали в ИПС. С целью очистки полимера от непрореагировавшего мономера, инициатора и металлокомплекса образцы дважды переосаждали, сушили при пониженном давлении до постоянного веса и рассчитывали степень конверсии по формуле:

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

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

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

ИК спектры синтезированных сополимеров в растворе ТГФ регистрировали на Фурье спектрометре «Infracum FT-801».

Определение температуры стеклования полимеров (T_g) проводили методом дифференциально-сканирующей калориметрии на аппарате Setaram DSC-131. Измерение осуществляли в алюминиевых тиглях в токе аргона при скорости нагрева 10-20 град./мин. Интерпретацию полученных данных проводили с помощью программного пакета SetSoft.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Карбонильные комплексы марганца в полимеризации ВХ. Известно, что марганецорганические соединения способны инициировать радикальную полимеризацию ряда виниловых мономеров [2, 14-15]. Так, в недавно проведенных исследованиях было установлено, что карбонильный комплекс марганца (η^5 -циклопентадиенил- η^2 -стиролдикарбонилмарганец), содержащий в своем составе стирол как π -связанный мономерный лиганд, весьма активен в радикальной полимеризации стирола [16]. Кроме того, 17-ти электронные фосфониовинильные катион-радикалы марганца были применены для полимеризации метилметакрилата и стирола [12] и в связи с этим могут представлять несомненный интерес в качестве новых инициирующих систем в синтезе ПВХ.

Для проведения радикальной полимеризации ВХ нами были использованы циклопентадиенильные комплексы марганца (1-6). Указанные комплексы, с одной стороны, имеют похожее строение и содержат в своем составе циклопентадиенильные кольца и карбонильные группы, а с другой стороны, несколько отличаются друг от друга лигандным окружением.

В результате проведенных экспериментов установлено, что соединения марганца (цимантрен (1) и его фосфиновый аналог (2)), а также 17-тизлектронные фосфониовинильные катион-радикалы (4-6) не проявляют видимой активности в полимеризации ВХ при температуре 80°C (выход полимера не превышает 1-2% за 50 часов). В отличие от них комплекс 3, содержащий координированную молекулу мономера в своем составе, способен инициировать процесс полимеризации ВХ. Как видно из данных (рис. 1, кр. 3), олефиновый металлокомплекс 3 инициирует синтез ПВХ до глубоких степеней превращения, хотя и с невысокой скоростью. Однако с ростом конверсии мономера не наблюдается характерного для процессов контролируемой радикальной полимеризации увеличения молекулярной массы (ММ) ПВХ, что может быть обусловлено высоким значением константы реакции передачи цепи на мономер ($1.23 \cdot 10^{-3}$ при 60°C) [17]. С другой стороны, комплекс 3 не способен осуществлять достаточную степень контроля над ММ полимеров (рис. 2).

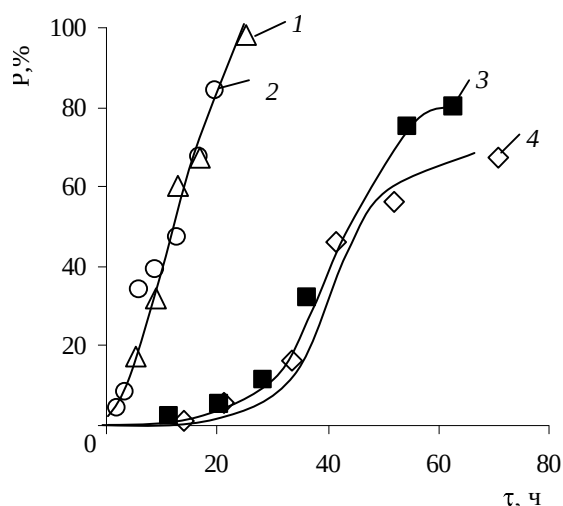


Рис. 1. Полимеризация ВХ в присутствии олефинового комплекса (3) (0.125 мол.%) и различных галогенорганических производных (0.25 мол.%) при 80°C: 1- CCl_4 , 2- EMA-Br , 3 - без галогенпроизводного, 4- $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$

Fig. 1. Polymerization of VC in the presence of olefin complex 3 (0.125 mol.%) and various organohalide derivatives (0.25 mol.%) at 80°C: 1- CCl_4 , 2- EMA-Br , 3 - no organohalide derivative, 4- $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$

Таким образом, в зависимости от лигандного состава металлокомплекса возможно либо инициирование полимеризации олефиновым производным (комплекс 3), либо ингибирование процесса (комплексы 1-2). Введение в полимеризующую систему парамагнитных комплексов марганца (4-6), как возможных радикальных инициаторов, не приводит к синтезу ПВХ. Вероятно, данные соединения не способны к обратимому

акцептированию растущих макрорадикалов и инициированию процесса полимеризации [12].

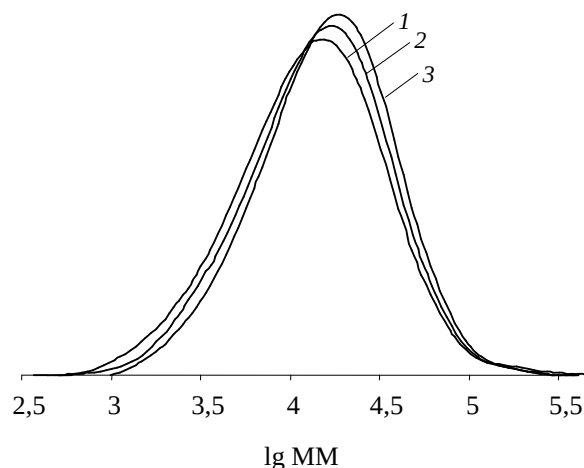
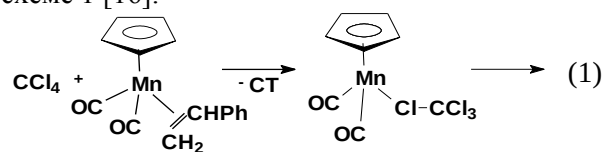


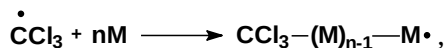
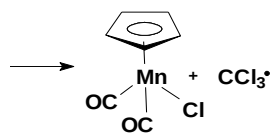
Рис. 2. Кривые ММР ПВХ, синтезированного в присутствии комплекса (3) (0.125 мол.%) при 80°C. Конверсия, %: 1 - 12, 2 - 28, 3 - 55

Fig. 2. The molecular weight distribution of PVC obtained in the presence of complex 3 (0.125 mol.%) at 80°C. Conversion, %: 1 - 12, 2 - 28, 3 - 55

Как известно, эффективными инициаторами-регуляторами полимеризации виниловых мономеров являются системы на основе карбонил переходных металлов и галогенорганических соединений [18, 19]. Вместе с тем, например, четыреххлористый углерод является известным передатчиком цепи в процессах радикальной полимеризации [20]. Он же нередко используется в качестве соинициатора при полимеризации по механизму с переносом атома [2,3]. В этой связи представлялось интересным исследовать особенности синтеза ПВХ в присутствии бинарных систем на основе карбонильных комплексов марганца и галогенпроизводных углеводородов.

Установлено, что композиции на основе некоторых цикlopентадиенильных комплексов марганца и четыреххлористого углерода способны достаточно активно инициировать синтез ПВХ. В частности, использование для инициирования комплекса 3 совместно с CCl_4 позволяет существенно повысить скорость полимеризации ВХ и дает возможность проводить полимеризацию до высоких конверсий (табл. 1). Данный факт может быть обусловлен взаимодействием CCl_4 с металлокомплексом на стадии инициирования и дополнительным генерированием радикальных частиц по схеме 1 [16]:





где М - мономер.

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики ПВХ, синтезированного в присутствии комплексов марганца (0.125 мол%) и CCl₄ (0.25 мол%). T=80°C

Table 1. The molecular-weight distribution of PVC synthesized in the presence of complexes of manganese (0.125 mol.%) and CCl₄ (0.25 mol.%). T=80°C

Комплекс	τ, ч	P, %	M _n ·10 ⁻³	M _w /M _n
1	50	2	-	-
2		3	-	-
3	20	84	7.0	2.3
4	50	17	5.7	2.1
5		9	6.5	2.0
6		8	6.4	1.9

Известно [21], что при температуре 80°C для изучаемых бинарных систем на основе соединений марганца возможно замещение одного из лигандов и образование хлорсодержащего комплекса состава Cr(CO)₂Mn(Cl-CCl₃), что значительно облегчает диссоциацию трихлорметильной группы по сравнению с диссоциацией в некоординированном CCl₄ и приводит к дополнительному генерированию свободных радикалов в системе.

В то же время, введение CCl₄ не оказывает существенного влияния на значения молекулярных масс и полидисперсность синтезированного полимера ВХ, в отличие от полимеризации ММА и СТ в аналогичных условиях [16], однако присутствие CCl₄ способствует «сглаживанию» гель-эффекта, что имеет важное практическое значение.

Варьирование природы галогенорганического компонента в составе бинарной иницирующей системы может являться одним из возможных подходов влияния на молекулярно-массовые характеристики синтезируемого полимера. На примере композиции (комплекс 3 + R-X) показано, что наибольшую эффективность в полимеризации ВХ проявляет бинарная система, содержащая в качестве соинициатора CCl₄ или ЕМА-Br, в присутствии которых глубокая конверсия мономера достигается за 25 часов, в то время как применение i-C₅H₁₁I позволяет получить ПВХ с максимальным выходом лишь в течение 70 часов (рис.1).

Невысокая активность иницирующей системы: комплекс 3 и йодистый изоамил может быть объяснена образованием промежуточного

йодсодержащего комплекса, и его участием в побочных реакциях [22-23].

Исследование молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеров показало, что значения среднечисленных ММ образцов, полученных на разных степенях превращения, вне зависимости от используемого соинициатора остаются практически постоянными (~(7-8)·10³). Данный факт согласуется с известными сведениями об активном участии в реакциях передачи цепи как галогенорганических соединений, используемых в качестве соинициаторов, так и ВХ [17]. При этом полидисперсность синтезированных полимеров имеет значение 2.0–2.9 (табл. 2). Все полученные образцы ПВХ характеризуются унимодальным ММР.

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики ПВХ, синтезированного в присутствии комплекса 3 (0.125 мол%) и галогенсодержащих соинициаторов R-Hal (0.25мол%), T=80°C

Table 2. The molecular-weight distribution of PVC synthesized in the presence of complexes 3 (0.125 mol.%) and various organohalide coinitiators (0.25 mol.%), T=80°C

R-Hal	P, %	M _w /M _n	M _n ·10 ⁻³
CCl ₄	8	1.8	8.4
	34	2.0	7.9
	67	2.3	6.7
	84	2.3	7.0
ЕМА-Br	17	2.6	7.7
	32	2.6	7.2
	67	2.7	7.0
	98	2.8	7.3
i-C ₅ H ₁₁ I	9	2.4	8.3
	13	2.5	8.2
	46	3.0	6.9
	67	3.1	7.2

ПВХ-макроинициатор в синтезе сополимеров с ММА. Применение в качестве инициаторов систем на основе комплексов переходного металла и галогенуглеводородов позволяет получать макромолекулы с галогенсодержащими концевыми группами. В свою очередь, сами галогенсодержащие полимеры могут представлять интерес как макроинициаторы, что позволяет использовать их в качестве основы для получения привитых и блок-сополимеров. Так, при участии карбонильного комплекса марганца [Mn₂(CO)₁₀] на основе бромированного полистирола, используемого в качестве макроинициатора, синтезированы блок-сополимеры с широким кругом мономеров [24]. Логично предположить, что ПВХ как галогенсодержащий полимер также может быть использован в качестве макроинициатора для синтеза блок-сополимеров.

На примере ПВХ, синтезированного в присутствии комплекса **3** и CCl_4 по описанной выше методике (макроинициатор), и металлокомплекса **1** (0.125 мол%) проведен синтез блок-сополимера ПВХ-ПММА.

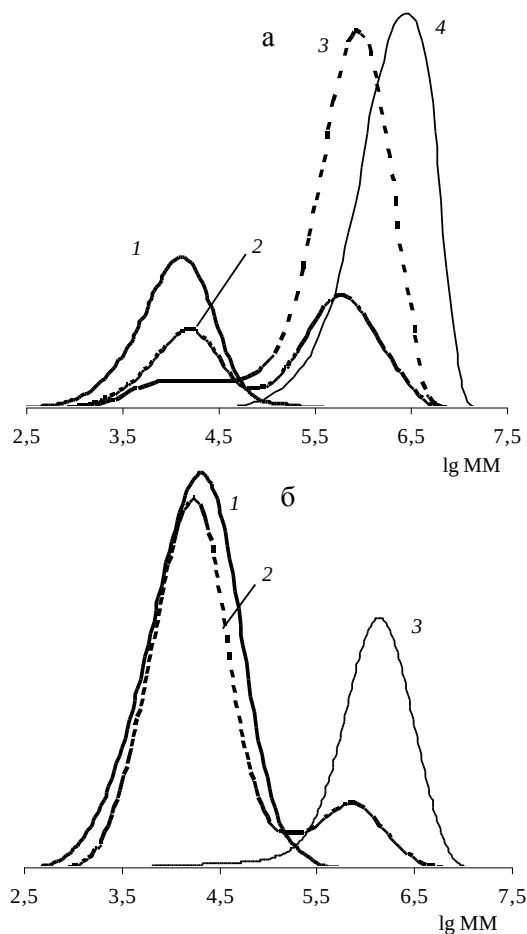


Рис. 3. Кривые ММР (со)полимеров, синтезированных при 80°C (а) 1 - ПВХ* – исходный; 2 - сополимер ПВХ-ММА, синтезированный в присутствии ЦТМ (0.125 мол.%) (конверсия ПММА 12%, $M_n = 18200$, $M_w/M_n = 21.4$); 3 - сополимер ПВХ-ММА, синтезированный в присутствии ЦТМ (0.125 мол.%) (конверсия ПММА 86%, $M_n = 87800$, $M_w/M_n = 10.6$); 4 - ПММА (конверсия ПММА 5%: $M_n = 1194000$, $M_w/M_n = 2.3$); (б) 1 - ПВХ* – исходный; 2 - сополимер ПВХ-ММА (конверсия ПММА - 3%: $M_n = 11500$, $M_w/M_n = 8.0$); 3 - гомоПММА (конверсия гомоПММА - 5%: $M_n = 1194000$, $M_w/M_n = 2.3$). ПВХ*-макроинициатор синтезирован в присутствии олефинового комплекса **3** и CCl_4 при температуре 80°C, конверсия 47%, $M_n = 9300$, $M_w/M_n = 2.9$. Соотношение ПВХ*-ММА составляет 10/90 масс.%

Fig. 3. Molecular weight characteristics of the synthesized copolymers PVC with MMA at 80°C (a) 1-initial PVC*; 2- copolymer PVC-PMMA, synthesized in the presence of complex **1** (0.125 mol %) (conv. PMMA 12%, $M_n = 18200$, $M_w/M_n = 21.4$); 3 - copolymer PVC-PMMA, synthesized in the presence of complex **1** (0.125 mol %) (conv. PMMA 86%, $M_n = 87800$, $M_w/M_n = 10.6$); 4- PMMA (conv. 5%: $M_n = 1194000$, $M_w/M_n = 2.3$); (b) 1-Initial PVC*; 2- copolymer PVC-PMMA, (conv. PMMA 3 $M_n = 11500$, $M_w/M_n = 8.0$); 4- PMMA (conv. 5%: $M_n = 1194000$, $M_w/M_n = 2.3$). * PVC- macroinitiator synthesized in the presence of complex **3** and CCl_4 at 80°C, conv. 47%, $M_n = 9300$, $M_w/M_n = 2.9$. The ratio of PVC*/MMA is 10/90 weight %

На рис. 3а представлены молекулярно-массовые характеристики исходного ПВХ и сополимера, синтезированного на его основе. Очевидно, нарастание ММ получаемого продукта относительно исходного ПВХ происходит за счет образования ПММА, входящего в состав сополимера. В пользу формирования именно продукта ПВХ-ПММА свидетельствует анализ молекулярно-массовых характеристик термически синтезированного в аналогичных условиях ПММА, значение ММ которого значительно выше и составляет 10^6 . Причем его конверсия в течение 20 часов не превышает 5%. В то же время в отсутствие каталитических количеств ЦТМ не наблюдается образования ПММА, вызванного его прививкой на макроинициатор ПВХ. Кривые ММР исходного ПВХ и ПММА, синтезированного методом термической полимеризации ПММА, соответствуют кривым ММР выделенного полимера (рис. 3б).

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) оценены значения температуры стеклования полученных сополимеров. Каждый синтезированный образец характеризуется наличием одного температурного значения, что свидетельствует об однородности состава полимера [25]. Необходимо отметить, что с увеличением времени полимеризации наблюдается рост конверсии ПММА и соответственно повышение его содержания в сополимере (табл. 3). Также показано, что количество вошедших в сополимер звеньев жесткоцепного ММА влияет на гибкость цепи исходного ПВХ, приводя к ее уменьшению и, как следствие, к увеличению температуры стеклования (табл. 3). Для ПВХ температура стеклования составляет ~ 70-80°C [17]. Для синтезированных сополимеров ПВХ-ПММА значение T_g повышается до 100-117°C.

Таблица 3

Характеристики синтезированных сополимеров ПВХ-ПММА

Table. 3. The characteristics of the synthesized copolymers of PVC-PMMA

τ , ч	7	13
Конверсия ММА, %	12	86
Содержание звеньев ВХ в сополимере *, масс. %	37	5
Температура стеклования, T_g , °C	100	117

Примечание: *по данным ИК-спектроскопии

Note: * according to IR spectroscopy data

ВЫВОДЫ

Циклопентадиенильный комплекс марганца, содержащий олефиновый фрагмент в координационной сфере, способен инициировать процесс радикальной полимеризации винилхлорида. При

этом введение в систему галогенорганического производного приводит к увеличению скорости процесса, хотя практически не оказывает влияния на молекулярно-массовые характеристики полимеров.

С использованием систем на основе комплексов марганца проведен синтез сополимеров метилметакрилата с винилхлоридом, который не удается получить путем традиционной радикальной сополимеризации указанных мономеров, и оценена температура стеклования полученных образцов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИНЭОС РАН Устынюку Н.А. и Кривых В.В. за синтез комплексов марганца, использованных в работе, а также полезные дискуссии по обсуждению полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Аналитической целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-00074).

ЛИТЕРАТУРА

- Nass L.I., Heiberger C.A. // Encyclopedia of PVC. New York: Marcel Dekker. 1985. V. 1.
- Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 4963–5050.
- Lena F., Matyjaszewski K. // Progress in Polymer Science. 2010. V. 35. P. 959–1021.
- Исламова Р.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 16–29;
Islamova R.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 16–29 (in Russian).
- Asandei A.D., Percec V. // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 2001. V. 39. P. 3392–3418.
- Endo K., Saiton M. // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 2003. V. 41. P. 248–256.
- Stockland Jr. RA, Jordan RF. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 122. P. 6937–6938.
- Percec V., Guliashvili T., Ladislav J.S., Wistrand A., Stjendahl A., Sienkowska M.J., Monteiro M.J., Sahoo S. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 14156–14165.
- Angelici R.J., Loewen W. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 682–686.
- Kolobova N.E., Ivanov L.L., Zhvanko O.S., Khitrova O.M., Batsanov A.S., Struchkov Yu.T. // J. Organomet. Chem. 1984. V. 265. P. 271–281.
- Кривых В.В., Тайц Е.С., Солодовников С.П., Глухов И.В., Антипин М.Ю., Устынюк Н.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. С. 1423;
Krivykh V.V., Taiys E.S., Solodovnikov S.P., Glykhov I.V., Antipin M.Yu., Ustynyuk N.A. // Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim. 2007. P. 1423. (in Russian).
- Гришин И.Д., Кривых В.В., Щепалов А.А., Тайц Е.С., Устынюк Н.А., Гришин Д.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. С. 1808–1813;
Grishin I.D., Krivykh V.V., Shchepalov A.A., Taiys E.S., Ustynyuk N.A., Grishin D.F. // Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim. 2009. P. 1808–1813 (in Russian).
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Иностран. лит.-ра. 1955. 520 с.;
Weissberger A., Proskauer E., Riddic J., Toops E. Organic solvents. Intersci. Publ. New York. 1955. 520 p. (in Russian).
- Komura K., Satoh K., Kamigaito M. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 7359–7367.
Komura K., Satoh K., Kamigaito M. // Polymer Journal. 2009. V. 41. P. 595–603.
- Котлова Е.С., Павловская М.В., Гришин И.Д., Семейкин О.В., Устынюк Н.А., Гришин Д.Ф. // Высокомолекул. соед. 2011. Т. 53Б. С. 456–464;
Kotlova E.S., Pavlovskaya M.V., Grishin I.D., Semeikin O.V., Ustynyuk N.A., Grishin D.F. // Vysokomolekulyar. Soedinen. Ser. B. 2011. V. 53. P. 456–464 (in Russian).
- Endo K. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 2021–2054.
- Киреев В.В., Прудсков Б.М., Поляков В.А., Березкина С.А., Филатов С.Н., Ширкаванд Н.В. // Высокомолекул. соед. 2004. Т. 46А. С. 1989–1995;
Kireev V.V., Prudskov B.M., Polyakov V.A., Berезкина S.A., Filatov S.N., Shirkavand N.B. // Vysokomol. Soedinen. Ser. A. 2004. V. 46. P. 1989–1995 (in Russian).
- Киреев В.В., Прудсков Б.М., Филатов С.Н., Липендина О.Л. // Высокомолекул. соед. 2006. Т. 48. С. 1024–1028;
Kireev V.V., Prudskov B.M., Filatov S.N., Lipendina O.L. // Vysokomol. Soedinen. Ser. A. 2006. V. 48. P. 1024–1028 (in Russian).
- Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М. Высшая школа. 1992. 512 с.;
Kireev V.V. High molecular compounds. M.. Vysshaya shkola. 1992. 512p. (in Russian).
- Yang P.-F., Yang G.K. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 17. P. 6937–6938.
- Matyjaszewski K., Gaynor S.G., Wang J.-S. // Macromolecules. 1995 V. 28. P. 2093–2095.
- Tatemoto M., Oka M. // Contemp. Topics Polymer. Sci. 1984. V. 4. P. 763.
- Acik G., Kahveci M.U., Yagci Y. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 9198–9201.
- Percec V., Asgarzaden F. // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 2001. V. 39. P. 1120–1135.

Кафедра химии нефти (нефтехимического синтеза)

Т.М. Абдулова*, Р.Г. Хайбуллин**, Д.Р. Латыпова**, Р.З. Биглова*, В.А. Докичев**

СИНТЕЗ N-(3-ГИДРОКСИПРОПИЛ)- И N-(3-ГИДРОКСИ-2-МЕТИЛПРОПИЛ)АНАБАЗИНОВ

(*Башкирский государственный университет,

**Институт органической химии Уфимского научного центра РАН)

e-mail: dokichev@anrb.ru

Синтезированы N-(3-гидроксипропил)- и N-(3-гидрокси-2-метилпропил)анабазины взаимодействием L-анабазина с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот с последующим восстановлением полученных N-(2-метоксикарбонилалкил)анабазиннов алюмогидридом лития. Изучено влияние природы катализатора и условий протекания реакции на выход и состав продуктов реакции анабазина с метилакрилатом. Показано, что N-(3-гидроксипропил)анабазин проявляет ноотропную активность.

Ключевые слова: катализ, анабазин, N-(3-гидроксипропил)анабазин, метилакрилат, метилметакрилат, восстановление, алюмогидрид лития

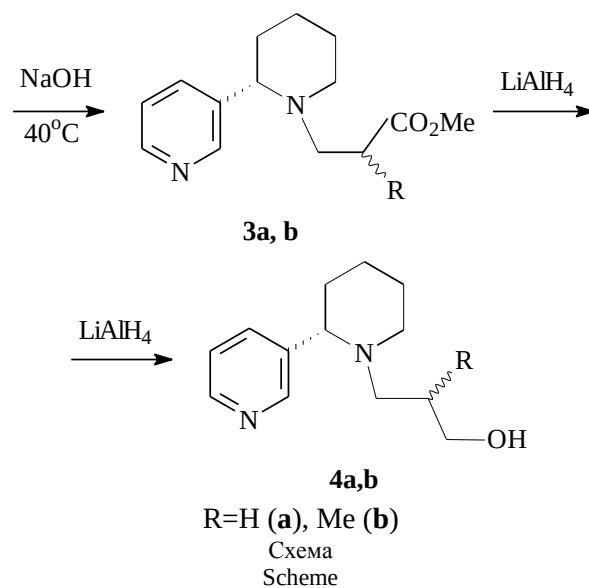
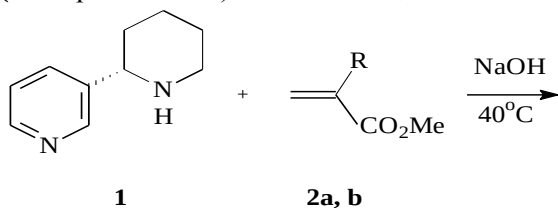
ВВЕДЕНИЕ

Анабазин – алкалоид, содержащийся в растении *Anabasis aphylla* L. (ежовник безлистный семейства маревых (*Chenopodiaceae*)), применяется в медицине наружно в качестве препарата для лечения никотиновой зависимости и оказывает возбуждающее действие на работу сердца и дыхание [1]. Высокая физиологическая активность (фунгицидная, антибактериальная, антиоксидантная и т.д. [2-7]) производных анабазина предопределяет разработку новых методов получения соединений анабазинового ряда, представляющих интерес в качестве перспективных фармацевтических препаратов.

Из литературных данных известно, что вещества, содержащие в своей структуре аминокислотный и аминокислотный фрагменты, используются как пептидомиметики и являются предшественниками многих практически важных синтетических и природных соединений, в частности β-лактамов [8-11]. Ранее нами показано, что введение 2-гидроксиэтильного заместителя в N(12)-положение цитизина приводит к появлению антиаритмической активности [12, 13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе путем каталитического взаимодействия L-анабазина **1** с метиловыми эфирами акриловой **2a** и метакриловой кислот **2b** с последующим восстановлением полученных эфиров β-аминокислот **3a,b** LiAlH₄ получены N-(3-гидроксиалкил)анабазины **4a,b**.



Известно [14, 15], что выход β-аминокислот в условиях реакции нуклеофильного присоединения аминов по активированной связи C=C в значительной степени определяется строением исходных реагентов, природой катализатора и растворителя. В ходе исследований установлено, что N-(2-метоксикарбонилэтил)анабазин (**3a**) образуется с высоким выходом при проведении реакции в присутствии каталитических количеств NaOH (табл. 1). Так, взаимодействие L-анабазина с метилакрилатом (**2a**) (мольное соотношение метилакрилат : анабазин : NaOH = 15 : 14 : 1) при комнатной температуре в течение 0,5 ч дает N-(2-метоксикарбонилэтил)анабазин (**3a**) с выходом 95%.

Применение таких известных катализаторов как куганакский монтмориллонит (23%), бентонит (2%), активированный Al₂O₃ (27%) или трифлатов редкоземельных элементов оказалось неэффективным [14, 15]. При использовании

трифлатов Nd, Cu(II) и Rh(IV) наблюдалось образование устойчивых окрашенных комплексов вышеперечисленных металлов с анабазином.

Таблица 1

Влияние природы катализатора на взаимодействие анабазина с метилакрилатом (мольное соотношение метилакрилат : анабазин : катализатор = 15 : 14 : 1, 20°C, 0,5 ч)

Table 1. The influence of catalyst nature on anabazine interaction with methylacrilate (mol ratio of methylacrilate:anabazine:catalyst is 15:14:1, 20°C, 0.5 h)

Опыт	Катализатор	Выход 3a , (%)
1	-	14
2	Al ₂ O ₃ LS 5/40 (щелочная)	27
3	Sm(OAc) ₃ ·4H ₂ O	37
4	SmCl ₃	43
5	NaOH	95
6	KOH	57
7	K ₂ CO ₃	56
8	NaHCO ₃	55
9	N,N-диэтиланилин	5
10	пиридин	14
11	триэтиламин	43

Установлено, что оптимальной температурой проведения реакции является 40°C (табл. 2). При дальнейшем ее увеличении до 65 °C выход *N*-(2-метоксикарбонилэтил)анабазина (**3a**) падает до 10%.

Таблица 2

Влияние температуры на каталитическое взаимодействие анабазина с метилакрилатом (мольное соотношение метилакрилат : анабазин : катализатор = 15 : 14 : 1, 0,5 ч)

Table 2. The temperature influence on catalytic interaction of anabazine with methylacrilate (mol ratio of methylacrilate:anabazine:catalyst is 15:14:1)

№ опыта	Катализатор	Выход 3a , (%)	
		20°C	40°C
1	NaOH	95	98
2	KOH	57	88
3	K ₂ CO ₃	56	94

В выбранных нами условиях присоединение анабазина к метиловому эфиру метакриловой кислоты (**2b**) приводит к образованию *N*-(2-метоксикарбонилпропил)анабазина (**3b**), который был выделен колоночной хроматографией на SiO₂ с выходом 50%. По данным ЯМР ¹H и ¹³C установлено, что соединение **3b** представляет собой смесь диастереомеров в соотношении 6 : 5. Количественный состав смеси диастереомеров определяли по соотношению площадей сигналов протонов метоксигрупп, которые проявляются в спектре

ЯМР ¹H в виде синглетов при δ_H 3.59 и 3.66 м.д. Колоночной хроматографией на SiO₂ (CH₂Cl₂ : MeOH = 95 : 5) была получена смесь, обогащенная основным диастереомером (соотношение диастереомеров = 4 : 1), и смесь, с преимущественным содержанием минорного диастереомера (соотношение диастереомеров = 1 : 2).

Следует отметить, что в работе [16] *N*-(2-метоксикарбонилэтил)анабазин (**3a**) синтезирован с выходом 96% при нагревании в запаянной ампуле при 100°C в течение 4 ч. Однако авторы указанной статьи отмечают тот факт, что попытки применить описанный метод для получения *N*-(2-метоксикарбонилпропил)анабазина (**3b**) оказались безуспешными.

Восстановление *N*-(2-метоксикарбонилалкил)анабазинов **3a,b** LiAlH₄ проводили в смеси CH₂Cl₂ и диэтилового эфира при комнатной температуре в течение 2 ч. *N*-(3-Гидроксипропил)анабазин (**4a**) и *N*-(3-гидрокси-2-метилпропил)анабазин (**4b**) были выделены колоночной хроматографией на SiO₂ с выходами 60 и 72% соответственно. По данным ЯМР ¹H и ¹³C установлено, что *N*-(3-гидрокси-2-метилпропил)анабазин (**3b**) представляет собой смесь диастереомеров, соотношение которых сохраняется как и в исходном *N*-(2-метил-2-метоксикарбонилэтил)анабазине и равно 6 : 5.

Первичный скрининг гидрохлорида *N*-(3-гидроксипропил)анабазина **4a** на ноотропную активность показал, что гетероцикл **4a** в дозе 2 мг/кг (1/208 LD₅₀) проявляет положительное влияние на фиксацию и прочность сохранения памятного следа. Исследование ноотропной активности гидрохлорида *N*-(3-гидроксипропил)анабазина **4a** проводилось на модели условной реакции пассивного избегания (УРПИ) для оценки влияния на обучаемость и фиксацию памятного следа. По степени действия на организм *N*-(3-гидроксипропил)анабазин **4a** относится к 3-му классу опасности – умеренно токсичное вещество (ГОСТ 12.1.007-76), LD₅₀ = 415 мг/кг при введении внутрь (peros).

Таким образом, разработан двухстадийный метод синтеза *N*-(3-гидроксипропил)- и *N*-(3-гидрокси-2-метилпропил)анабазинов. Показано, что гидрохлорид *N*-(3-гидроксипропил)анабазина проявляет ноотропную активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре «Bruker AM-300» (300.13 и 75.47 МГц соответственно), внутренний стандарт – Me₄Si. ИК спектры получали на приборе «IR Prestige - 21» Shimadzu. Масс-спектры получали

на приборе Shimadzu LCMS 2010 (химическая ионизация при атмосферном давлении). ГЖХ-анализ выполняли на хроматографе «Shimadzu» с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная стеклянная колонка DB-35MS 25 м × 0.2 мм) газ-носитель - гелий. ТСХ-анализ проводили на хроматографических пластинках Silica gel 60 фирмы Merck, проявитель – пары иода. Препаративное разделение осуществляли на силикагеле (фирма Alfa Aesar, 70-230 mesh). Углы оптического вращения измеряли на поляриметре Perkin Elmer 341 ($\lambda = 589$ нм) при 20 °С. Очистку и осушку растворителей проводили по известным методикам [17].

Анабазин (**1**) выделяли из гидрохлорида анабазина по методике [1], $[\alpha]_D^{20} -75.65$ (с 9.0, C₆H₆) [18]. Эфиры акриловых кислот перед использованием перегоняли.

Общая методика получения N-(2-метоксикарбонилалкил)анабазинов 3a,b. К 0.5 г (3.1 ммоль) *L*-анабазина **1** при перемешивании добавляли 3.3 ммоль метилового эфира α,β -непредельной карбоновой кислоты **2a,b** и 0.0088 г (0.22 ммоль) NaOH в 1 мл воды. Смесь перемешивали при температуре 40 °С в течение 30 мин (в случае метилметакрилата (**2b**) 22 ч) и прибавляли 20 мл хлороформа. Органический слой отделяли, промывали водой (3×10 мл) и сушили безв. Na₂SO₄. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на SiO₂ (CH₂Cl₂ : MeOH = 95 : 5).

N-(2-Метоксикарбонилэтил)анабазин (3a). Из 0.5 г (3.1 ммоль) *L*-анабазина **1** и 0.28 г (3.3 ммоль) метилового эфира акриловой кислоты **2a** в присутствии 0.0088 г (0.22 ммоль) NaOH в 1 мл воды получили 0.75 г (98%) соединения **3a** в виде масла желтого цвета с т. кип. 150 °С (2 мм) (литер. 189-192 °С (30 мм) [16]). $[\alpha]_D^{20} -105.7^\circ \pm 0.01$ (с 1; CH₂Cl₂). Масс-спектр, *m/z*: 249 [M+H]⁺, 247 [M-H]⁻. ИК спектр (тонкий слой, ν , см⁻¹): 1167, 1198 (CO), 1734 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 1.35 (1H, кв.т., ²J = 12.8, ³J_{8ax-9ax} = 12.3, ³J_{8ax-7ax} = 12.3, ³J_{8ax-9eq} = 3.8, ³J_{8ax-7eq} = 3.8, H_{ax}-8); 1.50 (1H, дддд, ²J = 12.9, ³J_{7ax-8ax} = 12.3, ³J_{7ax-6} = 10.7, ³J_{7ax-8eq} = 3.2, H_{ax}-7); 1.65 (1H, м, H_{eq}-7); 1.68 (1H, м, H_{ax}-9); 1.71 (1H, м, H_{eq}-9); 1.79 (1H, м, H_{eq}-8); 2.09 (1H, ддд, ²J = 11.6, ³J_{10ax-9ax} = 11.6, ³J_{10ax-9eq} = 3.2, H_{ax}-10); 2.24 (1H, м, H_a-11); 2.36 (1H, м, H_a-12); 2.39 (1H, м, H_b-12); 2.77 (1H, ддд, ²J = 12.6, ³J_{11b-12a} = 8.3, ³J_{11b-12b} = 7.4, H_b-11); 3.09 (1H, дд, ³J_{6-7ax} = 10.7, ³J_{6-7eq} = 2.7, H-6); 3.14 (1H, дтд, ²J = 11.6, ³J_{10eq-9ax} = 3.3, ³J_{10eq-9eq} = 3.3, ⁴J_{10eq-8eq} = 1.6, H_{eq}-10); 3.61 (3H, с, OMe); 7.25 (1H, ддд, ³J₂₋₃ = 7.8, ³J₂₋₁ = 4.7, ⁵J₂₋₅ = 0.8, H-2); 7.65 (1H, ддд, ³J₃₋₂ = 7.8, ⁴J₃₋₁ = 2.0, ⁴J₃₋₅ = 2.2, H-3); 8.49 (1H, дд, ³J₁₋₂ = 4.7, ⁴J₁₋₃ = 2.0, H-1); 8.51 (1H, дд,

⁴J₅₋₃ = 2.2, ⁵J₅₋₂ = 0.8, H-5). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 24.81 (C-8); 25.85 (C-9); 31.65 (C-12); 36.81 (C-7); 50.63 (C-11); 51.44 (OMe); 52.96 (C-10); 65.62 (C-6); 123.53 (C-2); 135.00 (C-3); 140.17 (C-4); 148.64 (C-1); 149.34 (C-5); 172.81 (C=O).

N-(2-метоксикарбонилпропил)анабазин (3b). Из 0.5 г (3.1 ммоль) *L*-анабазина **1** и 0.33 г (3.3 ммоль) метилового эфира метакриловой кислоты (**2b**) в присутствии 0.0088 г (0.22 ммоль) NaOH в 1 мл воды получили 0.41 г (50%) соединения **3b** в виде масла коричневого цвета. Соединение выделено колоночной хроматографией на SiO₂ (CH₂Cl₂ : MeOH = 95 : 5) в виде смеси диастереомеров. ИК спектр (тонкий слой, ν , см⁻¹): 1167, 1198 (CO), 1736 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.93 (3H, д, Me); 1.02 (3H, д, Me); 1.8-2.4 (18H, м, 2CH₂-7, 2CH₂-8, 2CH₂-9, CH₂-10, CH₂-11, 2CH-12); 2.5-2.75 (2H, м, CH₂-11); 2.95-3.15 (2H, м, CH₂-10); 3.22-3.35 (2H, м, 2CH-6); 3.59 (3H, с, OMe); 3.66 (3H, с, OMe); 7.20-7.31 (2H, м, CH-2); 7.55-7.72 (2H, м, CH-3); 8.4-8.55 (4H, м, 2CH-1, 2CH-5). Основной диастереомер. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 15.53 (Me); 24.82, 25.84, 36.84 (C-7, C-8, C-9); 37.75 (C-12); 51.30 (CO₂Me); 53.36 (C-11); 59.17 (C-10); 66.52 (C-6); 123.39 (C-2); 135.33 (C-3); 140.26 (C-4); 148.51, 149.37 (C-1, C-5); 175.92 (C=O). Минорный диастереомер. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 15.15 (Me); 24.74, 25.88, 36.78 (C-7, C-8, C-9); 37.75 (C-12); 51.47 (CO₂Me); 53.36 (C-11); 57.97 (C-10); 66.71 (C-6); 123.47 (C-2); 135.31 (C-3); 140.48 (C-4); 148.54, 149.52 (C-1, C-5); 176.20 (C=O).

Общая методика восстановления соединений 3a,b LiAlH₄. К охлажденному до -2 °С раствору 7.6 г (0.7 моль) LiAlH₄ в 84 мл CH₂Cl₂ прикапывали при перемешивании в токе Ar 0.05 моль соединения **3a** или **3b**, растворенного в 136 мл смеси сухого CH₂Cl₂ и диэтилового эфира (объемное соотношение растворителей 8 : 5 соответственно). Прикапывание вели с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 30 °С. Реакционную массу при перемешивании выдерживали при комнатной температуре в течение 2 ч. По окончании реакции добавляли 105 мл 15%-ного водного раствора NaOH и перемешивали в течение 15 мин, затем добавляли 315 мл дистиллированной воды. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Образовавшееся соединение **4a** или **4b** отделяли, осадок промывали CH₂Cl₂ (5×50 мл). Органический слой сушили Na₂SO₄. Остаток хроматографировали на SiO₂ (CH₂Cl₂ : MeOH = 9 : 1).

N-(3-Гидроксипропил)анабазин (4a). Из 12.37 г (0.05 моль) соединения **3a** получили 6.5 г (60%) соединения **4a** в виде масла красного цвета.

$\chi_D^{20} -83.9^\circ$ (c 1; CH_2Cl_2). Масс-спектр, m/z : 221 $[\text{M}+\text{H}]^+$. ИК спектр (ν , см^{-1}): 1065 (CO), 3200-3440 (OH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.30 (1H, дддд, $^2J = 14.7$, $^3J_{12a-11b} = 4.5$, $^3J_{12a-13b} = 4.0$, $^3J_{12a-11a} = 2.9$, $^3J_{12a-13a} = 2.7$, H_a-12); 1.41 (1H, кв.т., $^2J = 12.3$, $^3J_{8ax-9ax} = 12.3$, $^3J_{8ax-7ax} = 12.3$, $^3J_{8ax-9eq} = 3.8$, $^3J_{8ax-7eq} = 3.8$, H_a-8); 1.59 (1H, дддд, $^2J = 13.1$, $^3J_{7ax-8ax} = 12.3$, $^3J_{7ax-6} = 10.7$, $^3J_{7ax-8eq} = 3.2$, H_a-7); 1.64 (1H, м, H_a-9); 1.75 (1H, м, $\text{H}_{eq}-7$); 1.80 (1H, м, $\text{H}_{eq}-9$); 1.84 (1H, м, $\text{H}_{eq}-8$); 1.94 (1H, дддд, $^2J = 14.7$, $^3J_{12b-11b} = 11.7$, $^3J_{12b-13a} = 10.6$, $^3J_{12b-11a} = 4.5$, $^3J_{12b-13b} = 4.0$, H_b-12); 1.99 (1H, тд, $^2J = 11.6$, $^3J_{10ax-9ax} = 11.6$, $^3J_{10ax-9eq} = 2.5$, H_a-10); 2.16 (1H, дддд, $^2J = 12.6$, $^3J_{11a-12b} = 4.5$, $^3J_{11a-12a} = 2.9$, $^4J_{11a-13b} = 1.6$, H_a-11); 2.61 (1H, ддд, $^2J = 12.6$, $^3J_{11b-12b} = 11.7$, $^3J_{11b-12a} = 4.5$, H_b-11); 3.05 (1H, дд, $^3J_{6-7ax} = 10.9$, $^3J_{6-7eq} = 2.8$, $\text{H}-6$); 3.46 (1H, дтд, $^2J = 11.6$, $^3J_{10eq-9ax} = 3.2$, $^3J_{10eq-9eq} = 3.2$, $^4J_{10eq-8eq} = 1.5$, $\text{H}_{eq}-10$); 3.52 (1H, тд, $^2J = 10.6$, $^3J_{13a-12b} = 10.6$, $^3J_{13a-12a} = 2.7$, H_a-13); 3.65 (1H, дддд, $^2J = 10.6$, $^3J_{13b-12b} = 4.0$, $^3J_{11b-12a} = 4.0$, $^4J_{11a-13b} = 1.6$, H_b-13); 4.94 (1H, уш.с, OH); 7.31 (1H, ддд, $^3J_{2-3} = 7.8$, $^3J_{2-1} = 4.7$, $^5J_{2-5} = 0.8$, $\text{H}-2$); 7.77 (1H, ддд, $^3J_{3-2} = 7.8$, $^4J_{3-1} = 1.7$, $^4J_{3-5} = 2.4$, $\text{H}-3$); 8.51 (1H, дд, $^3J_{1-2} = 4.7$, $^4J_{1-3} = 1.7$, $\text{H}-1$); 8.51 (1H, дд, $^4J_{5-3} = 2.4$, $^5J_{5-2} = 0.8$, $\text{H}-5$). Спектр ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 24.72 (C-8); 25.69 (C-9); 27.35 (C-12); 36.56 (C-7); 53.12 (C-10); 54.93 (C-11); 63.74 (C-13); 67.26 (C-6); 123.91 (C-2); 134.86 (C-3); 139.82 (C-4); 148.85 (C-1); 149.53 (C-5).

N-(3-Гидрокси-2-метилпропил)анабазин (4b). Из 2.31 г (8.8 ммоль) эфира **3b** получили 1.5 г (72%) соединения **4b** в виде масла желтого цвета. Соединение выделено колоночной хроматографией на SiO_2 (CH_2Cl_2 : $\text{MeOH} = 9 : 1$) в виде смеси диастереомеров. Масс-спектр, m/z : 235 $[\text{M}+\text{H}]^+$. ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : 1080 (CO), 3100-3520 (OH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.53-0.58 (3H, м, Me); 1.38-2.50 (11H, м, CH_2-7 , CH_2-8 , CH_2-9 , CH_2-10 , CH_2-11 , CHMe); 2.99-3.53 (4H, м, CH_2OH , 2CH-6); 7.27-7.32 (1H, м, CH-2); 7.75-7.80 (1H, м, CH-3); 8.5-8.55 (2H, м, CH-1, CH-5). Основной диастереомер. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.59 (Me); 24.44, 25.43, 36.36 (C-7, C-8, C-9); 30.34 (C-12); 53.77 (C-11); 62.97 (C-10); 67.10 (C-6); 70.52 (CH_2OH); 123.84 (C-2); 134.56 (C-3); 139.39 (C-4); 148.82, 149.36 (C-1, C-5). Минорный диастереомер. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.88 (Me); 24.26, 25.76, 35.50 (C-7, C-8, C-9); 33.25 (C-12); 55.45 (C-11); 61.95 (C-10); 67.22 (C-6); 68.69 (CH_2OH); 123.27 (C-2); 135.67 (C-3); 139.54 (C-4); 148.58, 149.51 (C-1, 2C-5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Садиков А.С. Химия алкалоидов *Anabasis aphylla*. Ташкент: АН УзССР. 1956. 222 с.;
2. Бакбардина О.В., Пухнярская И.Ю., Газалиева М.А., Фазылов С.Д., Макаров Е.М. // Журн. прикл. химии 2006. Т. 79. Вып. 10. С. 1744-1746;
3. Бакбардина О.В., Рахимжанова Н.Ж., Газалиева М.А., Фазылов С.Д., Баймагамбетов Е.Ж. // Журн. прикл. химии 2006. Т. 79. Вып. 3. С. 513-514;
4. Тлегинов Р.Т. // Химия растит. сырья. 2008. N 1. С. 115-118;
5. Кулаков И.В. // Химия природ. соединений 2010. № 1. С. 59-60;
6. Старшинова Л.А., Шелковников С.А., Вихрева А.А., Пудова Т.А., Гулямов М., Абдувахабов А.А., Годовиков Н.Н. // Хим.-фам. журн. 1989. Т. 23. Вып. 10. С. 1206-1209;
7. Балакин К.В., Волкова Т.Г., Иваненков Я.А., Ключев М.В., Магдалинова Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 3-20;
8. Steer D.L., Lew R.A., Perlmutter P., Smith A.I., Aguilar M. // Letters in Peptide Science. 2002. N 9. P. 241-246
9. Zare A., Hasaninejad A., Khalafi-Nezhad A., Moosavi Zare A.R., Parhami A., Nejabat G.R. // ARKIVOC. 2007. (i). P. 58-60.
10. Makovec F., Peris W., Frigerio S., Giovanetti R., Letari O., Mennuni L., Revel L. // J. Med. Chem. 1996. V. 39. N 1. P. 135-142.
11. Alcaide B., Almendros P., Aragoncillo C. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4437.
12. Ярмухамедов Н.Н., Карачурина Л.Т., Хисамутдинова Р.Ю., Зарудий Ф.С., Байбулатова Н.З., Джахангиров Ф.Н., Докичев В.А., Томилов Ю.В., Юнусов М.С., Неведов О.М. Патент РФ № 2228179. 2004;
13. Хисамутдинова Р.Ю., Ярмухамедов Н.Н., Габдрахманова С.Ф., Карачурина Л.Т., Сапожникова Т.А., Байбулатова Н.З., Басченко Н.Ж., Зарудий Ф.С. // Хим.-фарм. журн. 2004. Т. 38. N 6. С. 27-28;
14. Докичев Т.В., Латыпова Д.Р., Биглова Р.З., Талипов Р.Ф. // ДАН. 2010. Т. 430. N 6. С. 770-772;

- Dokichev T.V., Latypova D.R., Biglova R.Z., Talipov R.F. // DAN. 2010. V. 430. part 2. P. 47-49.
15. Liu M., Sibi M.P. // Tetrahedron. 2002. V. 58. P. 7991-8035.
16. Тимбеков Э.Х., Садыков А.С. // Журн. общ. химии. 1955. Т. 25. Вып. 5. С. 981-983;
- Timbekov E.Kh, Sadykov A.S. // J. Gen. Chem. USSR. 1955. V. 25. N 5. P. 981-983 (in Russian).
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. С.437-444;
- Gordon A., Ford R. The chemist's companion. NY.: Wiley-Interscience. 1972. 560 p.
18. Leete E. // Bioorg. Chem. 1977. V. 6. P. 273-286.

Кафедра биоорганической химии

УДК 621.867.4-492.2

А.А. Петров, А.Е. Лебедев, А.И. Зайцев, А.Б. Капранова

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОЦЕНКИ ОДНОРОДНОСТИ СМЕСЕЙ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: pa2311@gmail.com, lae4444@gmail.com, zaicevai@ystu.ru, kap@yars.free.net

На основе анализа изображений проб двухкомпонентных смесей сыпучих материалов представлен экспресс-метод получения значений концентраций их компонентов с последующим определением коэффициента неоднородности.

Ключевые слова: метод, концентрация, смесь, компонент, сыпучий материал, изображение, распределение, оттенок серого, коэффициент неоднородности

Методам оценки качества смесей сыпучих материалов посвящено достаточно большое число работ, из которых можно отметить [1,2]. Способы определения коэффициента неоднородности должны, на наш взгляд, отвечать следующим основным требованиям:

- достоверность полученных данных;
- достаточно быстрая обработка результатов, что особенно важно в непрерывных процессах смешивания, когда требуется оценить и своевременно скорректировать режимы переработки сыпучих сред;
- возможность получить достаточно точные результаты при смешении материалов, как сходных, так и сильно отличающихся по свойствам (размеры частиц, соотношение объемов, физические плотности частиц и др.), близких или сильно отличающихся по цвету;
- возможность анализа качества смесей с трудно-разделимыми компонентами;
- методы и инструменты анализа должны быть достаточно простыми и доступными.

Настоящая работа посвящена созданию экспресс-метода оценки коэффициента неоднородности смеси, основанного на анализе изображений проб смесей трудноразделимых материалов, частицы которых отличаются по цвету. Раз-

работанный экспресс-метод заключается в следующем.

Вначале пробы смешиваемых материалов и готовой смеси распределяют отдельно равномерным тонким слоем на гладкой поверхности и фотографируют. Фотографирование всех проб осуществляется при одинаковых экспозициях.

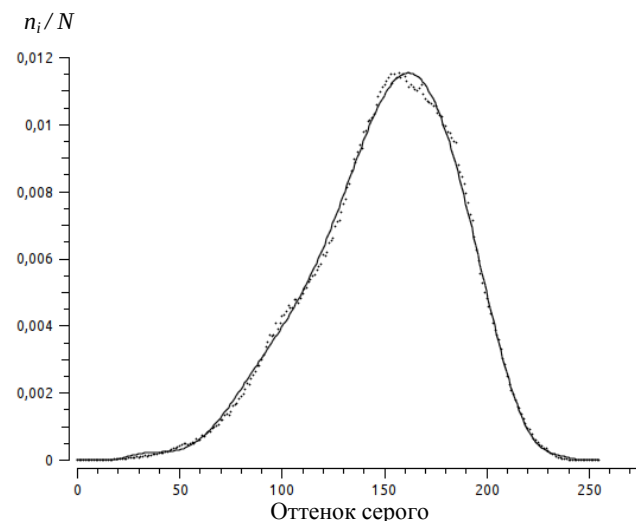


Рис. 1. Распределение пикселей изображения сыпучего материала по оттенкам серого цвета (пример)

Fig. 1. Distribution of pixels of image of bulk material on gray tints (example)

Следующим этапом является попиксельный анализ изображений смешиваемых компонентов с получением распределения пикселей изображения по оттенкам серого в отношении к их общему количеству и их аппроксимация степенным многочленом. На рис. 1 представлен результат обработки фотографии пробы речного песка.

На представленном рисунке сплошной линией изображен аппроксимирующий полином, а точками – полученные значения оттенков серого.

Далее, анализируя изображения проб, и определяя принадлежность пикселей смеси к одному из материалов, вводится понятие «порогового» оттенка. В общем случае, «пороговый» оттенок находится как абсцисса точки пересечения аппроксимирующих полиномов, полученных при анализе изображений компонентов смеси. Эта точка расположена между абсциссами их глобальных максимумов.

На рис. 2 изображена схема определения порогового оттенка для наиболее распространенного случая, когда частицы смешиваемых материалов имеют разный окрас. Данные зависимости получены в результате обработки фотографий смеси манной крупы (1) с зернами пшеницы (2).

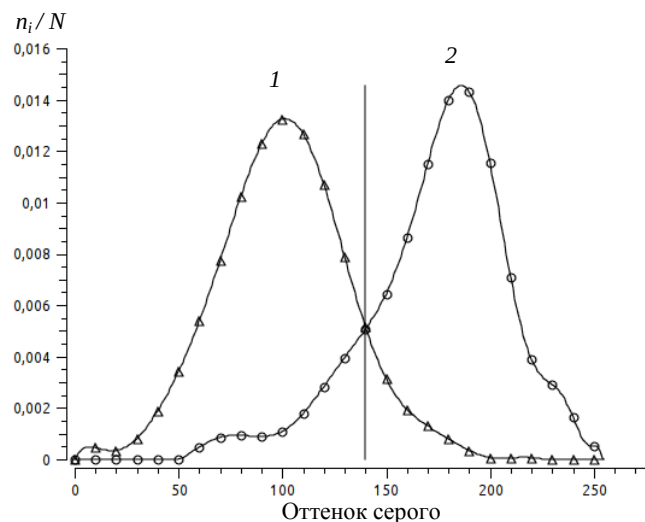


Рис. 2. Визуализация рассчитанного "порогового" оттенка.

Наиболее характерный случай
Fig. 2. Visualization of the calculated "threshold" tint. The most typical case

Однако, в случаях, когда смешиваемые компоненты имеют резко отличающиеся цвета (рис. 3) или близки по цвету в оттенках серого (рис. 4), применение такого метода определения «порогового» оттенка приводит к существенным погрешностям.

В этих случаях за «пороговый» оттенок принимается значение оттенка серого, соответ-

ствующее середине отрезка между абсциссами глобальных максимумов аппроксимирующих полиномов.

На рис. 3 изображена схема определения «порогового» оттенка для смеси материалов, резко отличающихся по цвету, например манной крупы (1) и частиц гранулированного битума (2).

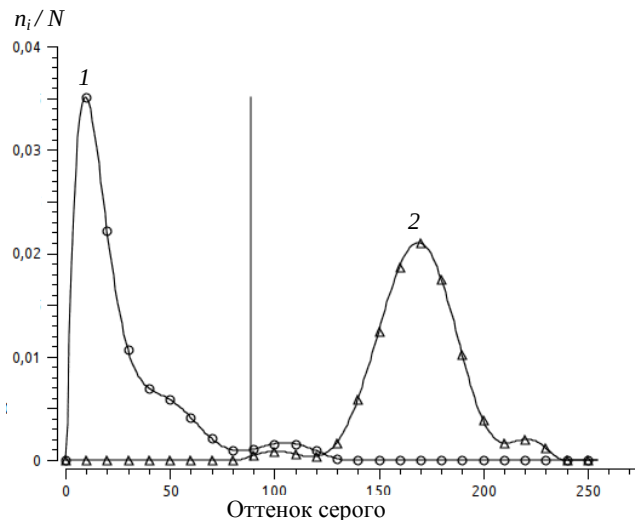


Рис. 3. Визуализация рассчитанного "порогового" оттенка.

Смесь компонентов, резко отличающихся по цвету
Fig. 3. Visualization of the calculated "threshold" color. Mixture components differ greatly on color

Иллюстрация вычисления «порогового» оттенка смеси материалов близких по цвету (манной крупы и сахарного песка) приведена на рис. 4.

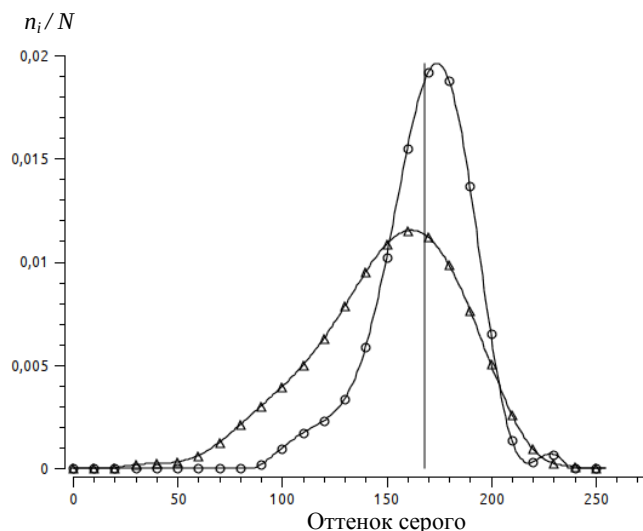


Рис. 4. Визуализация рассчитанного "порогового" оттенка.

Смесь компонентов, близких по цвету
Fig. 4. Visualization of the calculated "threshold" color. The mixture of components closes to color

Определение «порогового» оттенка является наиболее важным шагом в процессе анализа проб.

После определения значений концентрации ключевого компонента, как отношения количества пикселей, ему соответствующих, к общему количеству пикселей изображения пробы, производится расчет коэффициента неоднородности смеси по известной формуле

$$V_c = \frac{100}{c} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (c_i - c)^2},$$

где c – «идеальная» концентрация ключевого компонента смеси, n – количество проб, c_i – концентрация ключевого компонента в i -й пробе.

Необходимо отметить, что предлагаемый способ, по сравнению с известными аналогами, например описанными в работе [2], обладает следующими преимуществами. Во-первых, становится возможной обработка изображений проб с близкими по цвету компонентами, что существенно расширяет область применения данного алгоритма, во-вторых, обработка цветных изображений не требует какой-либо предварительной подготовки фотографий.

Кафедра теоретической механики

Предложенная методика расчета концентрации материалов в смеси позволяет также обрабатывать и анализировать изображения проб эмульсий, при условии, что дисперсная фаза и дисперсионная среда имеют отличия по цвету в оттенках серого хотя бы на несколько единиц.

Составленный алгоритм был реализован в разработанной программе *mixan* [3], с помощью которой проведен анализ проб смесей различных сыпучих веществ и эмульсий.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Макаров Ю.И.** Аппараты для смешения сыпучих материалов. М.: 1973;
Makarov Yu.I. Apparatus for bulk materials mixing. M.: 1973 (in Russian).
2. **Таршис М.Ю., Королев Л.В., Л.В., Зайцев А.И.** Патент РФ № 2385454. МПК B01F3/18. Опубл. 27.03.2010;
Tarshis M.Yu., Korolev L.V., Zaiytshev A.I. RF Patent N 2385454. MPK B01F3/18. Publ. 27.03.2010. (in Russian).
3. URL: <http://pa2311.blogspot.com/p/mixan.html>.

УДК 532.5

А.Б. Капранова, Ю.В. Никитина, А.Е. Лебедев, А.А. Петров

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ ПО ЛОПАСТИ ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСПЫЛИТЕЛЯ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: kap@yars.free.net, julia500005@mail.ru, xe666@mail.ru, pa2311@gmail.com

Предложен способ определения коэффициента проскальзывания вязкой жидкости вдоль криволинейной лопасти при условии ее равномерного истечения из камеры центробежного распылителя в зависимости от конструктивных и режимных параметров устройства. Полученные результаты могут быть использованы при разработке инженерного метода расчета центробежного распылителя.

Ключевые слова: центробежный распылитель, криволинейная лопасть, изотермическая вязкая жидкость, коэффициент проскальзывания, тензор напряжений, модель движения, цилиндрическая система координат, конструктивные и режимные параметры аппарата

Диспергирование вязких жидкостей предполагает, как правило, применение механических распылителей, имеющих оптимальное соотношение между показателями качества готовой продукции и энергозатратами на проведение данной технологической операции [1]. При этом к рабочим веществам центробежно-ударных устройств, предназначенных для получения потоков монодисперсных капель, можно отнести различные по свойствам несжимаемые вязкие жидкости – как ньютоновские (с линейной связью между тензо-

рами – напряжений и скорости деформаций), так и неньютоновские (с вязкостью, зависящей не только от скорости сдвига, но и дополнительных факторов – деформаций, движения, времени [2]). Примерами последних служат масляные краски, глинистые растворы, тонкие суспензии и т.п., которые активно используются в различных процессах переработки жидкостных сред.

В настоящей работе исследуются особенности движения пограничного слоя вязкой жидкости вдоль криволинейной лопасти центробежного

распылителя жидкости (рис. 1) в условиях равномерного ее истечения по высоте лопасти h с целью получения потока монодисперсных капель.

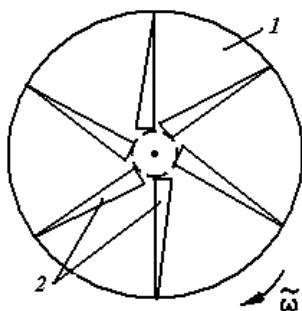


Рис. 1. Схема камеры центробежного распылителя вязкой жидкости в проекции на плоскость дискового основания: 1 – нижний диск; 2 – проекции криволинейных лопастей
Fig. 1. The chamber scheme of the centrifugal sprayer for the viscous liquid in the projection on the disk base's plane: 1 – the lower disk, 2 – the projection of the curvilinear blades

Данный вопрос связан с моделированием профиля криволинейной лопасти M_0MNN_0 высотой $h=NN_0$, которая расположена под углом γ к нижнему диску радиуса R_0 (рис. 2) и имеет радиальное закрепление у вертикального загрузочного окна радиусом r_0 . Лопастей между нижним основанием и верхней дисковидной крышкой делят рабочий объем аппарата на камеры. В дальнейшем для описания скоростей и напряжений при течении вязкой жидкости используется цилиндрическая система координат (r, θ, z) с началом в центре O нижнего диска основания аппарата и отсчетом угла θ от указанного направления декартовой оси Ox против часовой стрелки.

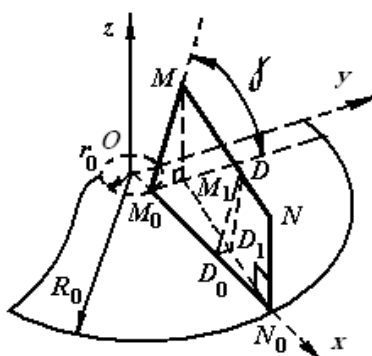


Рис. 2. Схема профиля лопасти M_0MNN_0 центробежного распылителя вязкой жидкости

Fig. 2. The scheme of the blade profile M_0MNN_0 of the centrifugal sprayer for the viscous liquid

Наличие пластических свойств неньютоновской жидкости предполагает существование внутренней структуры среды, достаточно жесткой, чтобы противостоять внешнему воздействию до тех пор, пока вызванное этим воздействием напряжение сдвига в жидкости не будет превы-

шать предельное напряжение ее описанной структуры [2]. Таким образом, происходит временное «разрушение» этой жесткой структуры, вследствие чего данная жидкостная среда ведет себя как ньютоновская вязкая с условным напряжением, равным разности напряжений – действительного и предельного. Заметим, что восстановление первоначальной структуры такой пластической жидкости происходит при стремлении к нулю разности последних указанных напряжений.

Согласно проведенным экспериментам по распылению вязких жидкостных сред для значений числа Рейнольдса в интервале $Re=(0,7-1,0) \cdot 10^3$ в камере центробежного устройства с криволинейными лопастями с профилем M_0MNN_0 (рис. 2), можно выделить такой участок D_0DNN_0 течения жидкости вдоль лопатки, для которого радиальные скорости дисперсной фазы можно считать равномерными. С учетом опытных данных о площади поверхности D_0DNN_0 и положении точки D , в которой подъем жидкости достигает верхнего диска аппарата, получим выражение для радиальной координаты указанной точки в зависимости от конструктивных параметров центробежного распылителя (r_0, R_0, h, γ).

$$r_D = 3^{-1}[(h \cdot \text{ctg} \gamma)^2 + (2R_0 + r_0)^2]^{1/2} \quad (1)$$

Отметим, что при достижении $Re=(0,7-1,0) \cdot 10^3$ движение вязкой жидкости в центробежном распылителе (рис. 2) таково, что наблюдается достаточно быстрое прижатие рабочего вещества к криволинейной лопасти. Причем в соответствии с опытными результатами толщина слоя жидкости на характерном участке D_0DNN_0 , т.е. на завершающем этапе течения среды вблизи «срыва», много меньше толщины потока жидкости в области начала течения вдоль криволинейной лопасти при выходе из загрузочного окна. Данный факт позволяет предположить: 1) наличие ламинарности внутренних течений указанного потока вязкой жидкостной среды и 2) реализацию течений Куэрти [2, 3] вблизи поверхности лопасти. Итак, считается, что скольжение вязкой жидкости связано с появлением ее пограничного слоя с пониженной вязкостью в сравнении с вязкостью в полном объеме среды. Условие присутствия указанного скольжения отражается в выражении для окружной скорости течения вязкой жидкости v_θ в пристенной области – на участке D_0DNN_0 криволинейной лопатки ($r=r_s, r_D \leq r_s \leq r_N$), которое имеет следующий вид

$$v_\theta(r_s) = -\omega r_s - \beta \tau_s / r_s \quad (2)$$

Здесь ω – угловая скорость вращения его камеры; β – коэффициент проскальзывания вдоль лопасти; τ_s – условное напряжение неньютонов-

ской жидкости, которая при движении в камере центробежного распылителя ведет себя как ньютоновская с напряжением, равным разности действительного и предельного напряжений.

Зададим кинематический коэффициент условной вязкости описываемой жидкости как отношение условной вязкости жидкости μ при постоянной температуре t к ее плотности ρ , т.е. в форме $\nu = \mu / \rho$.

Используя уравнения движения жидкостной среды в камере центробежного распылителя в поперечном его сечении, получим следующую связь между окружной $v_\theta(r_s)$ и радиальной $v_r(r_s)$ составляющими скорости жидкости на участке $D_0 D N N_0$ (рис. 2)

$$v_\theta = -2\omega r_s^{-2} v_r / \nu. \quad (3)$$

Вследствие допущения о равномерном течении жидкости скорость v_r при введении коэффициента $K = \nu R_0^{-2} (1 - 4\omega^2 \nu^{-2} R_0^{-4})$ может быть рассчитана по формуле

$$v_r(r_s, 0) = 16^{-1} \omega^{-2} r_s^{-3} (\nu^2 K + 4\omega^2 r_s^2 + \{ \nu^2 [\nu^2 K^2 + 8\omega^2 r_s^4 (4\omega^2 r_s^2 + K^2)] + 16\omega^4 r_s^8 (8\omega^2 + K^2) \}^{1/2}) \quad (4)$$

После дифференцирования выражения (2) по радиальной координате справедливо соотношение

$$\partial v_\theta / \partial r = -2\omega \nu^{-1} r (r \partial v_r / \partial r + 2v_r) \quad (5)$$

Предполагается, что значение τ_s в описанном приближении можно найти из реологического уравнения для касательных напряжений при выполнении условия $\partial v_r / \partial \theta \ll \partial v_\theta / \partial r$ на участке $D_0 D N N_0$ (рис. 2), тогда $\tau_s = \mu (\partial v_\theta / \partial r - v_\theta / r)$, или с учетом (3) и (5) справедливо соотношение

$$\tau_s = 2\mu \omega \nu^{-1} r_s \{ \omega^2 r_s^2 [v_r(r_s)]^{-1} + K \} - v_r(r_s) \quad (6)$$

Искомый коэффициент проскальзывания вязкой жидкости в зависимости от радиальной координаты ($r=r_s$, $r_D \leq r_s \leq r_N$) можно определить после подстановки выражений (3) и (6) в формулу (1)

$$\beta = \frac{r_s v_r(r_s, 0) [2r_s v_r(r_s, 0) - \nu]}{2\mu r_s \{ [\omega^2 + K v_r(r_s, 0)] - [v_r(r_s, 0)]^2 \}} \quad (7)$$

В общем случае коэффициент β зависит от всех конструктивных (r_0 , R_0 , h , γ) и одного режимного (ω) параметра центробежного распылителя. Например, при диспергировании воды ($\rho = 10^3$ кг/м³; $t = 20^\circ\text{C}$; $\mu = 1,005 \cdot 10^{-1}$ кг/(м·с); $\nu = 1,002 \cdot 10^{-2}$ м²/с) с параметрами установки: режимным $n_1 = 1,25 \cdot 10^3$

об/мин и конструктивными $r_0 = 4,0 \cdot 10^{-2}$ м; $R_0 = 5,0 \cdot 10^{-1}$ м; $h = 4,0 \cdot 10^{-2}$ м; $\gamma = 85^\circ$ получены значения $r_D = 3,00 \cdot 10^{-1}$ м, $\beta(v_r(r_D, 0)) = 3,59 \cdot 10^{-8}$ м²·Па⁻¹·с⁻¹ и $\beta(v_r(R_0, 0)) = 7,56 \cdot 10^{-9}$ м²·Па⁻¹·с⁻¹.

Иллюстрацией зависимости коэффициента проскальзывания от параметров устройства может служить семейство поверхностей $\beta(v_r(R_0, 0)) = f_1(r_0, R_0, \omega)$ на рис. 3 при изменении характеристик аппарата в пределах: $n = (1,2 - 1,3) \cdot 10^3$ об/мин; $r_0 = (4,0 - 4,5) \cdot 10^{-2}$ м; $R_0 = (4,5 - 5,5) \cdot 10^{-1}$ м.

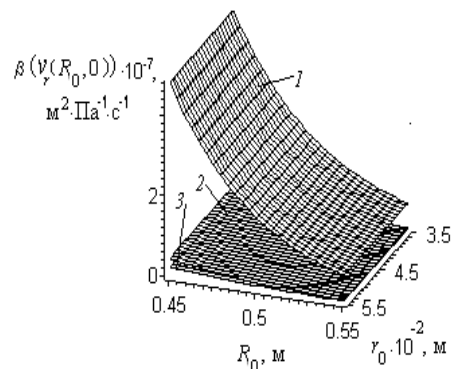


Рис. 3. Результаты моделирования коэффициента проскальзывания $\beta(v_r(R_0, 0)) = f_1(r_0, R_0, \omega)$ при движении воды в камере центробежного распылителя с криволинейными лопатками в зависимости от его параметров: $h = 4,0 \cdot 10^{-2}$ м; $\gamma = 85^\circ$; 1 – $n_1 = 1,20 \cdot 10^3$ об/мин; 2 – $n_2 = 1,25 \cdot 10^3$ об/мин; 3 – $n_3 = 1,30 \cdot 10^3$ об/мин

Fig. 3. The model results of the slipping coefficient $\beta(v_r(R_0, 0)) = f_1(r_0, R_0, \omega)$ under the water movement in the chamber of the centrifugal sprayer with the curvilinear blades vs its parameters: $h = 4,0 \cdot 10^{-2}$ м; $\gamma = 85^\circ$; 1 – $n_1 = 1,20 \cdot 10^3$ min⁻¹; 2 – $n_2 = 1,25 \cdot 10^3$ min⁻¹; 3 – $n_3 = 1,30 \cdot 10^3$ min⁻¹

Полученное выражение (7) для коэффициента β как функции $f(r_0, R_0, h, \gamma, \omega)$ может быть использовано при разработке инженерной методики расчета нового центробежно-ударного распылителя вязких жидкостей, в том числе, профиля его криволинейных лопастей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пажі Д.Г., Галустов В.С. Основы техники распыливания жидкостей. М.: Химия. 1984. 256 с.; Pazi D.G., Galustov V.S. Foundations of technique of liquid spray. M.: Khimiya. 1984. 256 p. (in Russian).
2. Лойцянський Л. Г. Механіка жидкості і газу. М.: Наука. 1973. 848с.; Loitytsyanskiy L.G. Mechanics of liquid and gas. M.: Nauka. 1973. 848 p. (in Russian).
3. Капанова А. Б., Зайцев А.И., Кузьмин И.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 4. С. 107-108; Kapanova A.B., Zaiytssev A.I., Kuzmin I.O. // Izv. Vyzh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 4. P. 107-108 (in Russian).

А.Е. Лебедев, А.И. Зайцев, А.Б. Капанова, И.С. Шеронина

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ДИСПЕРГИРОВАНИЯ
ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: xe666@mail.ru, zaicevai@ystu.ru, kap@yars.free.net, sheroninais@ystu.ru

На основе стохастического подхода представлено математическое описание процесса диспергирования вязких жидкостей форсункой давления с учетом расширения образованного потока. Получена дифференциальная функция распределения числа образовавшихся частиц по углам рассеивания.

Ключевые слова: процесс, удар, поток, частица, функция распределения, диаметр

Гидравлическое распыление жидкостей является одним из распространенных процессов химической технологии. Это связано, прежде всего, с его экономичностью и простым конструктивным оформлением распылительных устройств (форсунок). Процессы распыления жидкостей достаточно широко представлены в литературных источниках, однако практически не существует работ, посвященных распылению вязких жидкостей, например, битума.

Под распылением жидкости следует понимать совокупность многих процессов, включающих как первичное дробление потока, так и вторичный распад при столкновении капель друг с другом и с рабочими органами аппаратов. Определяющим эффектом является первичное дробление [1,2].

При гидравлическом распылении жидкостей основным энергетическим фактором, влияющим на процесс формирования потока капель, считается давление нагнетания. Проходя через распылительное устройство, поток жидкой фазы приобретает высокую скорость и преобразуется в форму, способствующую быстрому и эффективному распаду. В случае струйных форсунок, при аэродинамическом взаимодействии потока жидкости с внешней средой происходит его диспергирование на капли с образованием полидисперсного распыла.

Рассмотрим дробление скоростной жидкой струи, вытекающей из вертикального сопла форсунки. Согласно экспериментальным исследованиям, образованный поток капель имеет коническую форму. В этом случае, в соответствии со стохастическим подходом [1], макрофизическая система является равновесной с не взаимодействующими между собой каплями. Расчетная схема процесса образования дисперсного потока капель вязкой жидкости показана на рис. 1.

Стохастическое описание образования разреженного потока капель битума включает следующие этапы:

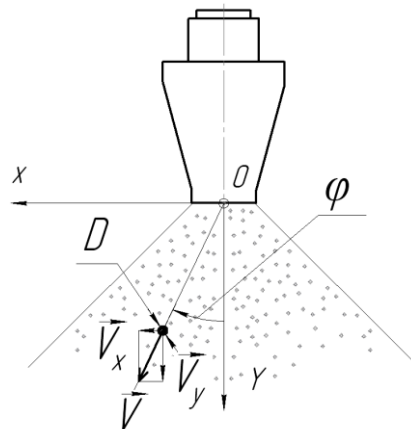


Рис. 1. Расчетная схема процесса распыления вязкой жидкости
Fig. 1. The scheme for calculation of spraying process of viscous liquid

- формирование дифференциальной функции распределения числа капель по некоторому фактору в элементе объема фазового пространства, например, по углу рассеивания капель;
- поиск параметров модели, входящих в искомую функцию распределения, из условий энергетического баланса и нормировки;
- определение статистических средних характеристик поведения дисперсной системы.

При образовании потока капель фазовый объем задается выделенным набором переменных, характеризующих механизм образования разреженного факела: совокупностью составляющих случайной скорости центра масс капли v_x , v_y и ее диаметра D , т.е.

$$d\Gamma = dv_x dv_y dD = dv_x dv_y d\phi dD \quad (1)$$

Согласно работе [1], распределение числа частиц dN в элементе фазового объема экспоненциально убывает в зависимости от стохастической энергии частицы E

$$dN = A \exp\left(-\frac{E}{E_0}\right) d\Gamma \quad (2)$$

В случае образования разреженного потока капель стохастическую энергию представим в

виде трех составляющих — кинетической, поверхностной и энергии пульсационного движения, связанной с расширением потока, т.е

$$E = \frac{mv_y^2}{2} + \pi D^2 \sigma + mv_y^2 \frac{\operatorname{tg}^2 \varphi}{2} \quad (3)$$

Здесь φ — угол рассеивания частиц, σ — коэффициент поверхностного натяжения.

Нормировочное соотношение, соответствующее балансу массы в системе струя-поток, позволяет определить свободный параметр распределения A в выражении (2).

Согласно выбранному распределению числа частиц в элементе фазового объема $d\Gamma$, (2) можно получить дифференциальную функцию распределения элементов потока жидкости по углу рассеивания в фазовом объеме

$$d\Gamma' = dv_y dD \quad (4)$$

Дифференциальная функция распределения элементов потока по углам рассеивания φ задается выражением

$$f(\varphi) = \frac{1}{N} \frac{dN}{d\varphi} \quad (5)$$

Параметр E_0 , соответствующий обобщенной мере энергии потока образующихся капель в выражении (2), можно найти из уравнения энергетического баланса, составленного для момента выхода частиц из сопла форсунки (рис. 1)

$$E = E_{cm}. \quad (6)$$

Здесь E_{cm} — энергия струи жидкости движущейся в сопле форсунки, E — энергия образованного разреженного потока капель. С учетом выражения (3) уравнение энергетического баланса примет вид

$$0.5Nm v_{cm}^2 = \int_{\Gamma} (mv_y^2 + \pi D^2 \sigma + 0.5mv_y^2 \operatorname{tg}^2 \varphi) dN. \quad (7)$$

Тогда выражение для дифференциальной функции распределения числа частиц по углам рассеивания представляется в виде

$$f(\varphi) = A(D_{\max} - D_{\min}) z_2 \times [\operatorname{erf}(\sqrt{\pi} z_1 v_{\min}) - \operatorname{erf}(\sqrt{\pi} z_1 v_{\max})] \times (N \cdot z_2)^{-1}, \quad (8)$$

где при введении плотности вязкой жидкости ρ параметры z_1 и z_2 определяются по формулам

$$z_1 = \sqrt{\rho(1 + \operatorname{tg}^2 \varphi / E_0)}, \quad (9)$$

$$z_2 = \exp(-\pi \sigma / E_0).$$

Кафедра теоретической механики

На рис. 2 представлено сравнение экспериментальных и расчетных данных в случае распыления битума марки БНД 60/90, $t=140^\circ\text{C}$, $\sigma=0,3$ Н/м, $E_0=2,174$ Дж, $\rho=960$ кг/м³.

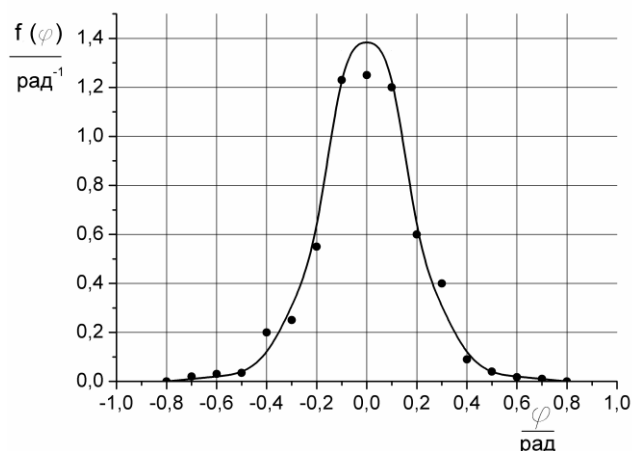


Рис. 2. Дифференциальная функция распределения числа частиц по углам рассеивания (точки — экспериментальные значения, сплошная линия — теоретическая кривая)

Fig. 2. Differential function of the distribution of the particles on scattering angles (points — experimental values, the solid line is theoretical curve)

Незначительное расхождение теории с экспериментом объясняется тем, что опытные данные получены на некотором удалении от форсунки, а выражение (2) задает распределение, описывающее систему капель в момент их образования. Данный факт указывает на то, что в процессе движения факела образованных капель происходит влияние турбулентных воздушных потоков. Причем сопоставление расчетного распределения и результатов опытов позволяет количественно и качественно оценить важность указанного процесса диспергирования.

Зависимость $f(\varphi)$ в дальнейшем может быть использована при разработке инженерных методов расчета новых аппаратов, работающих на принципе распыливания жидких сред.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев А.И., Бытев Д.О. Ударные процессы в дисперсно-пленочных системах. М.: Химия. 1994. 176 с.; Zaiytsev A.I., Bytev D.O. Impact processes in dispersion-film systems. M.: Khimiya. 1994. 176 p. (in Russian).
2. Лебедев А.Е., Капранова А.Б., Никитина Ю.В., Петров А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 106-108; Lebedev A.E., Kapranova A.B., Nikitina Yu.V., Petrov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 106-108 (in Russian).

А.В. Митрофанов, А.В. Огурцов, В.А. Магницкий, В.Е. Мизонов, Л.Н. Овчинников

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНОГО СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА

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

Предложена ячеечная математическая модель псевдооживления полидисперсного ансамбля частиц в кипящем слое. Модель описывает расширение слоя и распределение концентрации фракций по его высоте. Выполнена экспериментальная проверка распределения концентрации, показавшая удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Ключевые слова: псевдооживленный слой, полидисперсный материал, вектор состояния, переходная матрица, распределение концентрации

Разработка простых, но информативных моделей псевдооживления твердых частиц является актуальной задачей химической инженерии, от успешного решения которой зависит прогресс в применении аппаратов кипящего слоя. Одним из эффективных направлений моделирования этого процесса является использование теории цепей Маркова [1]. На ее основе ранее нами была предложена ячеечная модель монофракционного псевдооживленного слоя, где движение частиц описывалось с учетом стесненности их обтекания в слое и взаимодействия друг с другом [2]. Эта математическая модель позволила рассчитывать распределение концентраций частиц и локальных скоростей газа по высоте аппарата в установившемся режиме и показала удовлетворительную точность прогноза этих характеристик. Монофракционный кипящий слой может устойчиво существовать в ограниченном диапазоне скоростей газа между скоростью начала псевдооживления, когда скорость газа с учетом стесненности обтекания начинает превышать скорость витания частиц, и скоростью уноса, когда скорость газа в свободном сечении превышает скорость витания одиночной частицы. Ситуация значительно усложняется при псевдооживлении полидисперсного ансамбля частиц, когда может оказаться, что скорость уноса легкой фракции меньше скорости начала псевдооживления крупной фракции. Здесь особенно возрастает роль математических моделей, позволяющих прогнозировать распределение концентрации фракций по высоте с учетом их взаимного влияния и находить режимы псевдооживления, обеспечивающие устойчивую работу аппарата. Построению такой модели и посвящена настоящая статья.

При построении ячеечной модели слой разбивается по высоте на n секций высотой

$\Delta x = H/n$, где H – высота рабочей части аппарата (рис.1). Считается, что в каждой ячейке все параметры состояния равномерно распределены по ее объему. Содержание частиц j -ой фракции в ячейках представлено вектором-столбцом $S_j = \{S_{ji}\}$, где S_{ji} – содержание частиц фракции j в i -ой ячейке. Эволюция состояния процесса рассматривается в фиксированные моменты времени $t_k = (k-1)\Delta t$, где Δt – продолжительность, а k – номер временного перехода. В течение k -го перехода вектор состояния S_j^k меняется и переходит в S_j^{k+1} . Оба вектора связаны рекуррентным матричным равенством

$$S_j^{k+1} = P_j(S^k) S_j^k, \quad (1)$$

где P_j – матрица переходных вероятностей для j -ой фракции, контролирующая переходы между ячейками и являющаяся основным оператором модели. В рассматриваемом процессе она зависит от текущих векторов состояния для всех фракций, то есть модель является нелинейной. Рассмотрим процедуру ее построения для одной фракции, выделив отдельно конвективные и диффузионные переходы между ячейками.

Конвективные переходы связаны с детерминированным переносом частиц восходящим потоком воздуха, скорость которого в каждой ячейке зависит от содержания в ней частиц, загромаждающих проходное сечение реактора. Простейшая модель для расчета скоростей конвективного переноса частиц показана на рис.1. В исходном состоянии частицы занимают несколько нижних ячеек, находясь в состоянии плотной упаковки. При подаче воздуха через распределительную решетку локальная скорость обтекания зависит от свободного объема в ячейке, который представлен как разность между объемом ячейки и объемом частиц в ней.

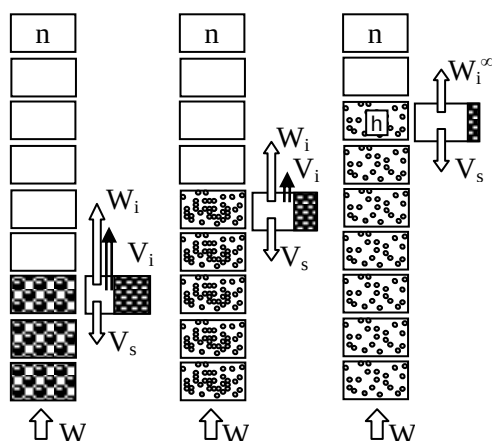


Рис. 1. Расчетная схема ячейечной модели кипящего слоя
Fig. 1. Computational scheme of the cell model of fluidized bed

Локальная скорость воздуха в ячейке определяется соотношением

$$W_i = \frac{W}{\sum_{j=1}^m S_{ji} (1 - e^{-\frac{1}{S_{\max}}})}, \quad (2)$$

где W – скорость воздуха в пустом аппарате (в коническом аппарате она также может меняться по высоте слоя), W_i – скорость воздуха в i -ой ячейке с объемным содержанием частиц S_i , равным сумме содержания всех фракций при их числе m , $S_{\max}$ – максимальное содержание частиц в ячейке при плотной упаковке с долей свободного объема ϵ , которое легко определяется экспериментально.

Аэродинамическая «крупность» фракции представлена через скорость витания частиц V_{sj} . Скорость движения частицы j -ой фракции в i -ой ячейке равна

$$V_{ji} = W_i - V_{sj}. \quad (3)$$

По мере движения частиц вверх слой увеличивается, а содержание частиц в ячейках снижается, что ведет к снижению скорости обтекания W_i и скорости движения частиц соответственно. Если в какой-то ячейке $i=h < n$ эти скорости оказываются равными, то этот уровень соответствует верхней границе слоя в рабочем состоянии. Если этого условия не достигается и при $i=n$, то слой при данной скорости воздуха не может устойчиво существовать, а частицы будут вынесены из аппарата.

Переход от скоростей конвективного переноса к вероятностям этого переноса осуществляется по соотношению $v_{ji} = V_{ji} \Delta t / \Delta x$. Эти вероятности меняются от перехода к переходу до наступления установившегося режима. На этапе моделирования только конвективного переноса элементы матриц переходных вероятностей для каждой фракции имеют вид $p_{i+1,i} = v_{ji}$, $p_{i,i} = 1 - v_{ji}$; все остальные элементы равны нулю. Кроме конвектив-

ного, частицы участвуют в интенсивном диффузионном движении. В разрабатываемой модели диффузионные переходы допускаются между всеми ячейками, а не только между соседними, как это обычно делается в ячейечных моделях. При этом общая интенсивность диффузионного переноса d распределяется между ячейками по нормальному закону, где аргументом является расстояние от данной ячейки (вероятность перехода в более удаленную ячейку снижается по мере ее удаления) [2]. Все это позволяет окончательно построить алгоритм формирования переходных матриц P для всех фракций (номер фракции опущен), меняющихся на каждом переходе вплоть до установившегося состояния, и, используя матричное равенство (1) описать эволюцию распределения концентрации фракций по высоте слоя.

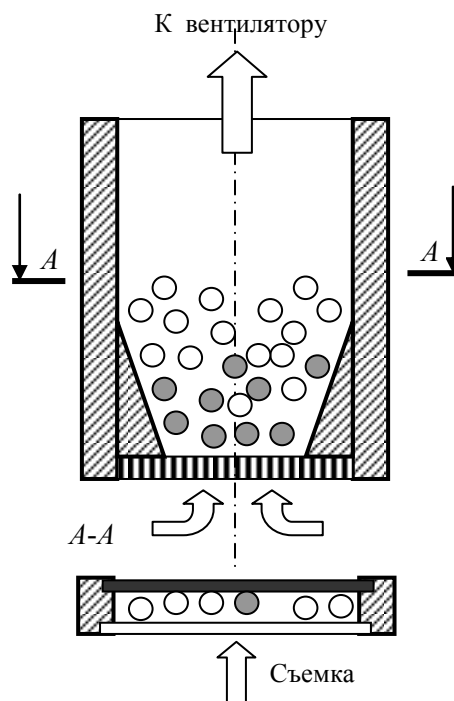


Рис. 2. Схема стендовой плоской модели кипящего слоя
Fig. 2. Scheme of the plane set-up of fluidized bed

Для экспериментальной проверки получающихся результатов расчета был разработан стенд с плоской моделью слоя, схематически показанный на рис. 2. В качестве модельных фракций используются шарики одинакового размера, но разной плотности, причем каждая фракция имеет разный цвет, что позволяет визуализировать и фотографировать их распределение через прозрачную стенку аппарата. Полученные цифровые фотографии обрабатываются с помощью специально разработанной программы по распознаванию образов, на выходе из которой получается распределение концентрации фракций по ячейкам. Треугольные вставки над распределительной ре-

шеткой позволяли имитировать как цилиндрический, так и цилиндро-конический слой. Естественно, что трение частиц о стенки несколько искажало реальную картину объемного слоя, но наличие достаточно большого зазора между частицами и стенками делало это искажение незначительным.

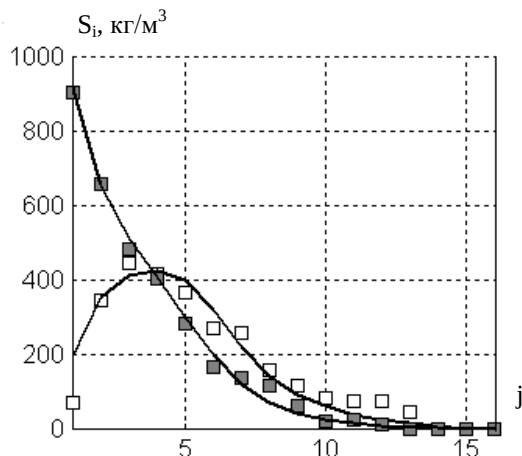


Рис. 3. Сравнение расчетных и экспериментальных данных: линии – расчет, квадраты – эксперимент (темные – тяжелая фракция, светлые – легкая фракция)

Fig. 3. Comparison of computational and experimental data: lines – computation, squares – experiment (dark – heavy fraction, light – light fraction)

На рис. 3 показаны результаты расчетного и экспериментального исследования одного из режимов псевдоожижения в стендовом аппарате в

его «цилиндрическом» варианте шириной 170 мм. При частицах диаметром 6 мм (их плотности соответственно составляли 1,6 и 2 г/см³) зазор между стенками был 7,7 мм, что обеспечивало их свободную миграцию в слое. В аппарат загружалось по 200 частиц каждой фракции. Расход оживающего воздуха составлял 6 м³/с. Высота ячейки при моделировании принималась равной 20 мм.

Если моделировать процесс только конвективным переносом, то содержание тяжелой и легкой фракции могут пересекаться только в одной ячейке, то есть происходит их идеальная сегрегация по высоте слоя. Диффузионный разброс приводит к тому, что частицы легкой фракции могут оказаться в нижней части аппарата, а тяжелой – в верхней, что и зафиксировано как расчетом, так и экспериментом на рис. 3.

Таким образом, предложенная модель достоверно прогнозирует распределение по высоте слоя концентрации различных фракций, совместно оживаемых в кипящем слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Berthiaux H., Mizonov V., Zhukov V.** // Powder Technology 157 (2005) 128-137.
2. **Огурцов А.В., Митрофанов А.В., Мизонов В.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 3. С. 100-103;
Ogurtzov A.V., Mitrofanov A.V., Mizonov V.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 3. P. 100-103 (in Russian).

Кафедра прикладной математики

П.В. Якимычев, В.Е. Мизонов, Н.Н. Елин, В.А. Зайцев

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ КОНТАКТНОГО ТЕПЛООБМЕНА И ЕЕ ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРОВЕРКА

(Ивановский государственный энергетический университет,
Ивановский государственный архитектурно-строительный университет,
Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: mizonov46@mail.ru

Статья посвящена обеспечению разработанной ранее ячеечной модели тепло- и массопередачи в контактном теплообменнике эмпирическими соотношениями для расчета коэффициентов тепло- и массоотдачи и аэродинамического сопротивления, а также проверке полученных результатов на промышленном теплообменнике-утилизаторе.

Ключевые слова: ячеечная модель, тепломассоперенос, конденсация, аэродинамическое сопротивление, критериальное уравнение

В процессах отделки тканей (тепловлажностная обработка, сушка, фиксация красителей) образуется достаточно большое количество воздуха с относительно невысокой температурой, но значительным влагосодержанием. Утилизация содержащейся в нем теплоты конденсации водяного пара (например, для подогрева технологической воды) может быть заметным резервом экономии энергоресурсов. Контактные теплообменники являются удобными аппаратами для утилизации вторичных энергоресурсов в различных отраслях промышленности. При небольших габаритах и эксплуатационных расходах они обеспечивают достаточно глубокое охлаждение отработанной паровоздушной смеси и конденсацию 60...90 % содержащихся в ней водяных паров [1]. Однако реализация этих преимуществ возможна только тогда, когда выбор параметров аппарата осуществлен на основе достоверных методов его расчета. В работе [2] предложена ячеечная модель тепломассопереноса в контактном теплообменнике, позволяющая выполнять его расчет и оптимизацию по локальным параметрам состояния взаимодействующих сред. Она отличается от большинства существующих методов расчета, основанных на балансовых уравнениях по всему аппарату, где потоки теплоты и массы влаги рассчитываются по некоторым средним значениям параметров состояния взаимодействующих сред. Однако предложенная в [2] модель не поддержана необходимыми соотношениями для расчета некоторых входящих в нее величин. Восполнению этого пробела посвящена настоящая статья.

Суть упоминаемой модели состоит в следующем. Рабочий объем аппарата разбит по высоте на две одномерных цепи ячеек: одна цепь для

потока воды, а другая для потока газа. Состояние процесса фиксируется в дискретные моменты времени с малым интервалом Δt . В течение этого интервала происходят два события: обмен между соседними ячейками цепей теплотой и массой и транспорт сред и содержащейся в ней теплоты вдоль цепей. Перенос теплоты и массы между ячейками цепей происходит путем тепло- и массоотдачи по их обычным уравнениям, но с учетом именно локальной разности потенциалов переноса

$$\Delta Q_j^{k+1} = \alpha_j^k (t_{gj}^k - t_{wj}^k) \Delta S \Delta \tau, \quad (1)$$

$$\Delta m_{vj}^k = \beta_j^k (p_{wj}^k - p_{vj}^k) \Delta S \Delta \tau, \quad (2)$$

где индексы v , w и g относятся к паровой, жидкостной и газовой фазе, соответственно, $p_{wj}^k = p_{wj}^k(t_{wj}^k)$ и $p_{vj}^k = p_{vj}^k(d_j^k)$ – парциальные давления влаги над поверхностью воды и в газе, рассчитываемые по эмпирическим соотношениям, d_j^k – влагосодержание в газе, α_j^k и β_j^k – коэффициенты теплоотдачи и массоотдачи в ячейке, S – поверхность тепломассообмена в ячейке, зависящая от вида и размеров насадки и плотности ее упаковки. В модели [2] соотношения (1), (2) записаны в векторной форме для всех ячеек сразу, а в дополняющих их соотношениях учтена теплота парообразования/конденсации.

Перенос массы и теплоты вдоль цепей описан переходными матрицами, в которых выделена конвективная составляющая продольных переходов, определяемая уравнениями неразрывности, и диффузионная, зависящая от стохастичности движения сред. Для того, чтобы модель стала рабочей основой метода расчета теплообменника необходима ее идентификация, то есть сопровождение расчетными зависимостями для коэффициентов тепло- и массоотдачи. Их поиск был выпол-

нен на основе обширных экспериментальных данных по испытаниям промышленных контактных теплообменников-утилизаторов, приведенных в работе [1]. В результате обобщения этих данных были получены критериальные уравнения для коэффициентов переноса

$$Nu = 0,016 \cdot Re_g^{1,3} \cdot Pr^{0,33} \text{ при } Re_g < 200, \quad (3)$$

$$Nu = 0,035 \cdot Re_g^{0,67} \cdot Pr^{0,33} \cdot g_w^{0,17} \text{ при } Re_g \geq 200, \quad (4)$$

где $Re_g = V_g \cdot D_r / \nu_g$; $g_w = G_w / G_g$; V_g – скорость газа; D_r – эквивалентный диаметр частицы, равный отношению ее шестикратного объема к площади поверхности; G_w и G_g – расходы воды и газа, соответственно.

Последний сомножитель в (4) учитывает тот факт, что при увеличении интенсивности орошения, начиная с некоторого значения числа Рейнольдса Re_g , коэффициенты тепломассопереноса увеличиваются за счет интенсивного волнообразования на поверхности пленки воды. Для расчета коэффициентов массоотдачи использована гипотеза об аналогии процессов тепло- и массообмена (так называемая «тройная аналогия»), согласно которой для расчета массоотдачи может быть использовано такое же критериальное уравнение, в котором «диффузионные» числа Нуссельта и Прандтля определяются по формулам:

$$Nu_D = \beta \cdot l / D_g; \quad Pr_D = \nu / D_g, \quad (5)$$

где D_g – коэффициент диффузии водяного пара в газе.

Полученные эмпирические соотношения замыкают модель и позволяют использовать ее для проектного теплового расчета контактных теплообменников. Необходимая для этого методика расчета аэродинамического сопротивления не входит в саму описанную модель и построена на основе обобщения экспериментальных данных по испытаниям аппаратов с разными типоразмерами насадки, в результате которых была получена эмпирическая связь относительных потерь давления $\Delta p / (H V_g^2)$ от плотности орошения g_0 , где Δp – перепад давления, Па; H – высота насадки, м, g_0 – объемный расход воды на единицу поперечного сечения рабочей емкости аппарата, $м^3/м^2$. Эти данные представлены на рис. 1, где по оси ординат отложено отношение $\Delta p / (H V_g^2)$ к таковому для сухой насадки. Данные получены для двух типоразмеров колец Рашига 50×50×5 и 25×25×4 мм. Из графика видно, что плотность орошения оказывает сильное влияние на эту зависимость, в то время как влияние типоразмера насадки незначительно. На рисунке представлена формула для расчета поддерживающей ее кривой.

На основе ячеечной модели [2] и описанного выше ее эмпирического обеспечения был выполнен проектный расчет теплообменника-

утилизатора для отделочного производства текстильной фабрики для следующих параметров процесса: массовый расход воздуха $G_{g0} = 10$ т/час; температура воздуха на входе в теплообменник $t_{g0} = 80^\circ\text{C}$; его влагосодержание $d_0 = 0,199$ кг/кг; желательная температура воздуха на выходе $t_{gout} = 50^\circ\text{C}$; температура воды на входе в $t_{w0} = 10^\circ\text{C}$; температура воды на выходе из теплообменника, назначаемая из соображений использования её в технологическом процессе, $t_{wout} = 40^\circ\text{C}$. Требуемые параметры соответствуют тепловой мощности утилизатора 838 кВт. Поскольку диаметр аппарата был выбран из компоновочных соображений, вопрос стоял о расчете высоты слоя насадки, который обеспечит заданные параметры сред на выходе из теплообменника. Расчеты выполнялись параллельно по традиционно используемому балансовому методу и по разработанной ячеечной модели.

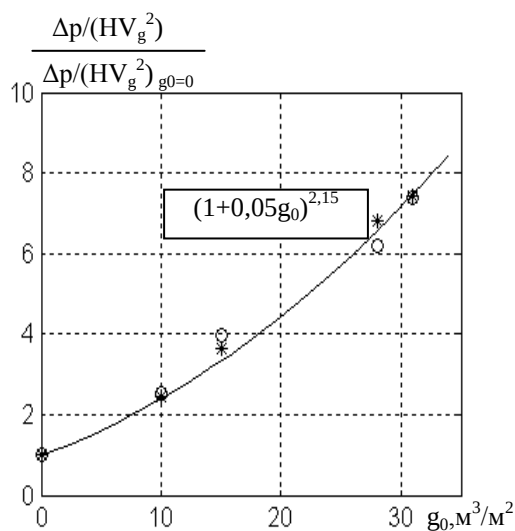


Рис. 1. Влияние плотности орошения на параметр, характеризующий потери давления (насадка – кольца Рашига:

○ – 25×25×4; * – 50×50×5 мм)

Fig. 1. Influence of the flushing density on the parameter, characterizing the pressure drop (filling – Rashig rings: ○ – 25×25×4; * – 50×50×5 mm)

Влияние высоты слоя насадки на параметры процесса показаны на рис. 2, где также нанесена вертикаль, соответствующая высоте, рассчитанной по балансовому методу. Из верхнего графика видно, что выбранная по балансовому методу высота не обеспечивает нагрева воды до требуемой температуры 40°C , а доводит ее только до 36°C . Соответственно температура выходящего воздуха повышается до 58°C , его влагосодержание – до 0,08 кг/кг, а тепловая мощность составляет около 740 кВт вместо необходимых 838 кВт. Требуемый нагрев воды достигается только при высоте слоя насадки 0,83 м, что соответствует и

всем остальным заданным параметрам, но при повышенном перепаде давления газа на слое насадки, возрастающем до 700 Па.

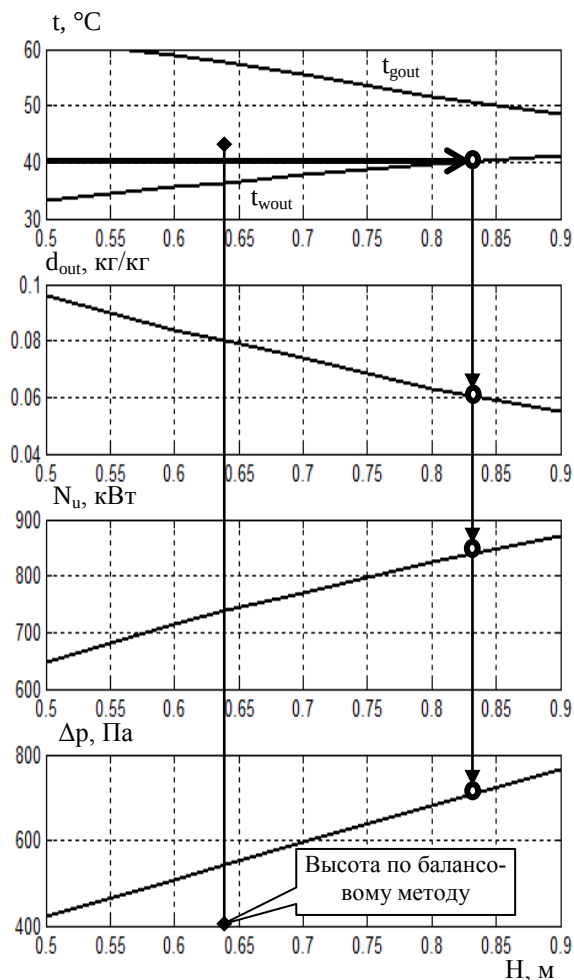


Рис. 2. Влияние высоты слоя насадки на характеристики теплообменника
Fig. 2. Influence of the filling bed height on characteristics of the heat exchanger

На основе выполненных по модели проектных расчетов теплообменник был спроектирован, изготовлен и установлен в технологической линии. На рис. 3 представлен фрагмент его тепловых испытаний: график связи температур воды на входе и выходе, полученный в течение одного дня, показанный на рисунке вместе с расчетной зависимостью. Все опытные данные лежат внутри 3%-й зоны отклонения от расчетных, но с

регулярной статической ошибкой (расчет дает несколько завышенные значения температуры, что обусловлено игнорированием потерь теплоты в окружающую среду).

Зафиксированный предельный технический эффект от его внедрения составил 830 кВт дополнительной тепловой мощности.

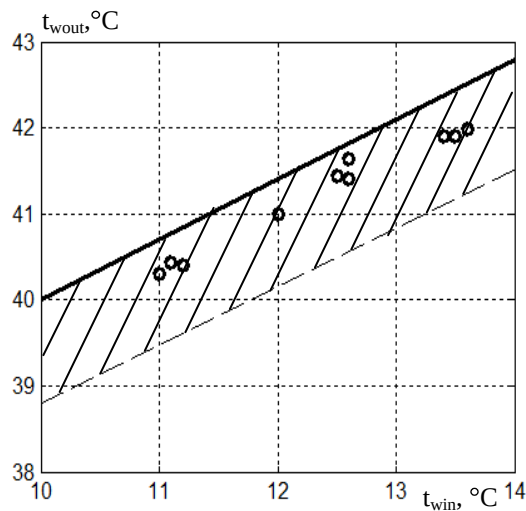


Рис. 3. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по температуре воды на входе и выходе из теплообменника
Fig. 3. Comparison of calculated and experimental data on water temperature at inlet and outlet of heat exchanger

Таким образом, предложенная в работе [2] ячеечная математическая модель процесса в контактном теплообменнике и описанное выше ее эмпирическое обеспечение являются достоверным компьютерным методом его расчета, проектирования и оптимизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Аронов И.З.** Контактный нагрев воды продуктами сгорания природного газа. Л.: Наука. 1990. 280 с.; **Aronov I. Z.** Contact water heating with the burning product of natural gas. L.: Nauka. 1990. 280 p. (in Russian).
2. **Мизонов В.Е., Якимичев П.В., Зайцев В.А., Елин Н.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 127-129; **Mizonov V.E., Yakimichev P.V., Zaiyev V.A., Elin N.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 10. P. 127-129 (in Russian).

Кафедра прикладной математики

В.А. Падохин, Н.Е. Кочкина, Е.В. Калабин, Н.Р. Кокина, А.С. Грошев

СТОХАСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ КИНЕТИКИ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ. ЧАСТЬ 1. СКАЧКООБРАЗНЫЕ МАРКОВСКИЕ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ

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

Разработана стохастическая марковская модель кинетики механодеструкции макромолекул полимеров; проведен ее анализ. Установлено, что при упрощающих допущениях модель порождает известное в физико-химии полимеров молекулярно-массовое распределение Танга.

Ключевые слова: деструкция, механодеструкция, полимеры, математическое моделирование, стохастические марковские процессы, эволюция, молекулярно-массовое распределение

Деструкция полимеров может протекать вследствие воздействия на них факторов различной физической, химической или же физико-химической природы [1-3]. Неконтролируемая деструкция полимеров возникает в процессах их хранения, переработки и эксплуатации. Она может быть целенаправленно вызвана в полимерных системах в процессах синтеза новых полимер-полимерных и гибридных композиционных материалов. Знание механизмов и закономерностей деструкции макромолекул полимеров крайне необходимо для прогнозирования свойств полимеров в процессе их хранения и эксплуатации, а также для создания научно обоснованных методов проектирования, расчета и оптимизации оборудования для переработки полимеров [2, 3].

Основным следствием деструкции полимеров является, как правило, изменение молекулярной массы и эволюция молекулярно-массового распределения (ММР) макромолекул вследствие разрыва связей между цепями. Механизмы деструкции и характер эволюции ММР зависят от множества различных факторов: от природы полимера, его структуры и свойств, прочности химической связи в основных и боковых цепях, способа подвода механической энергии к полимеру извне, фазового состояния полимера и др.

Согласно современной статистической теории прочности полимеров элементарные акты процесса разрыва связей в макромолекулах являются случайными событиями и, следовательно, процесс деструкции может быть описан с помощью теории случайных, в частности, марковских процессов [4, 5]. Для определенности будем далее рассматривать процесс деструкции, инициированный воздействием на макромолекулы механических сил. Заметим, что результаты, полученные в

статье справедливы для деструкции полимерных систем, вызванной воздействием факторов и иной физической природы (тепловой, акустической, радиационной, фотонной и т.п.).

Следует также особо подчеркнуть, что с помощью теории марковских процессов можно получать различные по сложности и физической содержательности модели кинетики деструкции. При этом многообразие классов марковских процессов позволяет адекватно отражать специфические особенности разрыва связей в цепях полимера при разных по своей природе внешних воздействиях.

В качестве отправного пункта для построения моделей деструкции возьмем фундаментальное интегральное уравнение теории марковских процессов – уравнение Колмогорова – Чепмена – Смолуховского [6, 7]. Выведем из него стохастическое интегродифференциальное уравнение кинетики механодеструкции.

Предположим, что процесс деструкции макромолекул $M(t)$ является случайным марковским процессом и обозначим через $\pi(M, t/M_0, t_0)$ вероятность перехода макромолекул вследствие их разрушения из состояния M_0 в момент времени t_0 в состояние M в момент времени t . Тогда для вероятностей перехода можно записать следующее нелинейное интегральное уравнение

$$\pi(M, t/M_0, t_0) = \int_{M_0}^M \pi(M, t/M', t') \pi(M', t'/M_0, t_0) dM' \quad (1)$$

Уравнение (1) отражает тот факт, что переход макромолекул из состояния M_0 в момент времени t_0 в состояние M в момент времени t происходит через какое-либо промежуточное состояние M' в некоторый момент времени t' ; суммирование по всем возможным состояниям M' дает полную вероятность перехода.

В первом приближении можно полагать, что уравнение (1) описывает эволюцию вероятностей перехода не только в фазовом пространстве, но и их эволюцию в «координатном» пространстве, т.е. в "пространстве" молекулярных масс макромолекул полимера. Тогда состояние M_0 можно идентифицировать с экспериментально наблюдаемой величиной – молекулярной массой макромолекул в момент времени t_0 , а состояние M – с массой M макромолекул в момент времени t .

Предположим далее, что процесс деструкции является скачкообразным (импульсным) марковским процессом. Физически это означает, что процесс разрушения макромолекул полимера происходит в моменты времени, распределенные по закону Пуассона. Зададим вероятность разрушения макромолекулы массой M в течение малого промежутка времени Δt соотношением $a(M, t)\Delta t$. Будем полагать также, что если акт деструкции произошел, то условная плотность вероятности перехода из класса масс M в класс масс $(z, z + dz)$ на интервале времени $(t, t + \Delta t)$ равна $\varphi(M, t)dz$. В том случае, если деструкции не происходит, вероятность попадания в класс размеров $(z + dz)$ есть $\delta(z - M)dz$.

Таким образом, с точностью до первого порядка относительно можно записать

$$\pi(z, t + \Delta t) / M, t \approx [1 - a(M, t) \Delta t] \delta(z - M) + a(M, t) \Delta t \varphi(z / M, t). \quad (2)$$

С учетом предположения (2) из уравнения Колмогорова – Чепмена вытекает следующее интегродифференциальное уравнение для условной плотности вероятности перехода:

$$\frac{\partial \pi(M, t / M_0, t_0)}{\partial t} = -a(M, t) \pi(M, t / M_0, t_0) + \int a(M', t) \varphi(M / M', t) \times \pi(M', t / M_0, t_0) dM'. \quad (3)$$

От уравнения (3) целесообразно перейти к уравнению, описывающему эволюцию безусловной плотности вероятности распределения макромолекул по молекулярным массам – $P(M, t)$. Сделать это несложно, так как уравнение вида (3) определяет не только эволюцию условной плотности вероятности перехода, но и эволюцию безусловной плотности вероятности распределения макромолекулы по молекулярным массам:

$$\frac{\partial P(M, t)}{\partial t} = -a(M, t) P(M, t) + \int_M^{M_m} a(M', t) \varphi(M / M', t) P(M', t) dM'. \quad (4)$$

В уравнении (4) функции $a(M', t)$ и $\varphi(M / M', t)$ задают соответственно плотность ве-

роятности скачкообразного акта разрушения макромолекул массой M и плотность вероятности образования макромолекул массой M при разрушении макромолекул массой M' .

Для замыкания математического описания процесса механодеструкции, описываемого уравнением (4), необходима дополнительная информация о конкретном виде функций $a(M', t)$ и $\varphi(M / M', t)$. Ее можно получить аналитическим путем или из специально поставленных экспериментальных исследований.

Следует, однако, заметить, что определение явного вида функций $a(M', t)$ и $\varphi(M / M', t)$ из экспериментальных исследований является крайне трудоемкой задачей. В ряде простейших конкретных случаев данные функции могут быть заданы аналитически, исходя из неких гипотетических законов разрушения единичных макромолекул. С учетом выше изложенного, обратимся далее к анализу эволюционного уравнения кинетики механодеструкции (4). Введем в рассмотрение интегральные функции распределения $R(M, t)$ и $B(M / M', t)$:

$$R(M, t) = \int_M^{M_{\max}} P(\xi, t) d\xi; \quad (5)$$

$$B(M / M', t) = \int_0^M \Phi(M / M', t) d\xi.$$

Проведя несложные преобразования, приведем уравнение (4) к виду:

$$\frac{\partial R(\xi, t)}{\partial t} = - \int_{\xi}^{M_{\max}} A(M', t) \cdot B(\xi / M', t) \cdot P(M', t) dM'. \quad (6)$$

С учетом того, что

$$P(M, t) = - \frac{\partial R(M, t)}{\partial M}; \quad (7)$$

$$\Phi(M / M', t) = - \frac{\partial B(M / M', t)}{\partial M},$$

получим уравнение

$$\frac{\partial R(\xi, t)}{\partial t} = \int_{\xi}^{M_{\max}} \frac{\partial R(M, t)}{\partial M'} A(M', t) \int_0^{\xi} \Phi(\xi / M', t) d\xi dM'. \quad (8)$$

Зададим функции $a(M', t)$ и $\varphi(M / M', t)$ в виде

$$a(M, t) = a_0 M'; \quad (9)$$

$$\Phi(\xi / M, t) = (k_0 + 1) \xi^{k_0} / M^{k_0 + 1}.$$

Тогда, после подстановки этих функций в уравнение (8), получим уравнение

$$\frac{\partial R(\xi, t)}{\partial t} = a_0 \xi^{k_0 + 1} \int_{\xi}^{M_{\max}} \frac{\partial R(M', t)}{\partial M'} \frac{dM'}{M'^{k_0}} \quad (10)$$

Здесь a_0 и k_0 – константы. Если $R(M, t) = aM^{(k_0 + 1)}$, то уравнение (10) принимает вид:

$$\frac{\partial R(\xi, t)}{\partial t} = -a_0 \xi^{k_0+1} R(\xi, t). \quad (11)$$

Решение уравнения (11) представляет собой хорошо известное в физикохимии полимеров распределение Танга [8]:

$$R(\xi, t) = \exp\left(-b_0 \xi^{n_0}\right) \quad (12)$$

$$b_0 = a_0 t, n_0 = k_0 + 1, R(\xi, 0) = 1.$$

Таким образом, как следует из выше изложенного, интегродифференциальное уравнение кинетики деструкции порождает, в частном случае, распределение Танга. Оно является распределением Пуассоновского типа, которое широко известно в различных областях науки.

Так как общих рецептов решения интегродифференциальных уравнений не существует, в более сложных случаях для анализа кинетики деструкции, описываемой интегродифференциальными уравнениями, целесообразно использовать численные методы. Заметим, что модель (4) описывает процесс механодеструкции полимеров в аппаратах идеального смешения периодического действия. Она, после введения дополнительных членов в ее правую часть, может быть использована также и для «конструирования» процесса механодеструкции гетерогенно-дисперсных полимерных систем в аппаратах непрерывного действия с различной гидродинамической структурой потоков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-08-01172а и № 09-08-97587-р центр а) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 22 на 2011 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Грасси Н.** Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд. иностр. лит-ры. 1959. 252 с.;
Grassie N. Chemistry of high polymer degradation processes. Lecturer in macromolecular chemistry in the University of Glasgow. London. Butterworths Scientific Publications. 1956. 252 p. (in Russian).
2. **Шарпатый В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т.49. Вып. 9. С. 3-10;
Sharpatyiy V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 9. P. 3-10 (in Russian).
3. **Барамбойм Н.К.** Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1978. 384 с.;
Baramboim N.K. Mechanochemistry of Polymers. London. MacLaren Sons, Ltd. 1964. 261 p. (in Russian).
4. **Нарисава И.** Прочность полимерных материалов. М.: Химия. 1987. 400 с.;
Narisava I. Strength of Polymeric Materials. Tokyo. Ohmsha. 1982. 400 p. (in Russian).
5. **Падохин В.А.** // Сб. докладов III Международной конференции «Теоретические и экспериментальные основы создания нового оборудования». Иваново-Плещ. 1997. с. 258;
Padokhin V.A. // Collection of presentations of III Int. Conference Theoretical and experimental bases of new equipment creation. Ivanovo. 1997. 258 p. (in Russian).
6. Фракционирование полимеров. / Под ред. М. Кантова. М.: Мир. 1971. 444 с.;
Polymer fractionation. Ed. by M. J. R. Cantow. New York, London. Academic press. 1967. 181 p. (in Russian).
7. **Тихонов В.И., Миронов М.А.** Марковские процессы. М.: Сов. Радио. 1977. 488 с.;
Tikhonov V.I., Mironov M.A. Markov' processes. M.: Sov. Radio. 1977. 488 p. (in Russian).
8. **Кайзер Дж.** Статистическая термодинамика неравновесных процессов: М.: Мир. 1990. 608 с.;
Keizer J. Statistical thermodynamics of nonequilibrium processes: New York. 1987. 608 p. (in Russian).

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ
ТИАМИНБРОМИД – ЭТАНОЛ – ВОДА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: piaxt@isuct.ru

Проведено численное моделирование осцилляций в кристаллизационной системе тиаминбромид – вода – этанол. Проанализировано влияние режимных параметров кристаллизационной системы на ее устойчивость и характеристики получаемых кристаллов.

Ключевые слова: кристаллизационная система, ячейка полного смешения, скорость образования кристаллов, скорость роста кристаллов, пересыщение, осцилляция, устойчивость

Обеспечение устойчивости стационарного режима кристаллизатора полного смешения непрерывного действия является важной научно-технической проблемой [1]. При проектировании кристаллизационной установки большое значение имеет априорная оценка осцилляции кристаллизатора. Такую оценку можно получить путем решения системы нелинейных уравнений, включающей в себя уравнения материального баланса кристаллизационной системы (КС) по раствору и баланса числа кристаллов [2].

Вид правых частей указанных уравнений будет определяться используемой моделью кинетики образования и роста кристаллов.

Настоящая работа посвящена численному моделированию осцилляций в КС «тиаминбромид (ТБ) – вода – этанол» [3] с использованием принципов, сформулированных в [2] и с применением унифицированных [4] классических уравнений Фольмера-Френкеля [5] в качестве модели кинетики образования и роста кристаллов. При этом математическая модель ячейки полного смешения (ЯПС) кристаллизатора будет иметь вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc}{dt} &= 1 - c(1 - \bar{c})\mu_2 \exp\left(\frac{c - \bar{c}}{\bar{c}} D_2\right) / 1 + (1 - \mu_3)(C_0 - C_p)(1 - \bar{c}) \\ \frac{d\mu_0}{dt} &= 1 + (1 - \mu_3)(C_0 - C_p)(1 - \bar{c}) \exp\left[\frac{c - \bar{c}}{\bar{c}} D_1\left(2 + \frac{c + \bar{c}}{\bar{c}} U\right)\right] - \mu_0 \\ \frac{d\mu_l}{dt} &= \mu_{l-1} \exp\left(\frac{c - \bar{c}}{\bar{c}} D_2\right) - \mu_l \quad \text{при } l = 1, 2, 3 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

В данной системе приняты следующие обозначения переменных: c – пересыщение раствора, отнесенное к максимально возможному $C_0 - C_p$ с учетом замерзания КС; $\bar{c}$ – равновесная концентрация, при которой левые части уравнений системы (1) будут равны нулю; μ_l – моменты функции распределения частиц твердой фазы, отнесенные к таковым в равновесном стационарном режиме; t – время, отнесенное к среднему времени пребывания суспензии в ячейке полного смешения

[6]; C_0 – концентрация раствора на входе ЯПС; C_p – растворимость кристаллизующегося вещества;

$$U = \frac{T}{\Delta T}; D_1 = \frac{16\pi\sigma^3 M^2 N_0}{3\rho^2 q^2 R \Delta T}; D_2 = \frac{\pi\sigma^2 M^{4/3} N_0^{2/3}}{\rho^{4/3} q R \Delta T}; R - \text{универсальная газовая постоянная}; T - \text{температура раствора в ЯПС}; \Delta T - \text{переохлаждение}; \sigma - \text{поверхностное натяжение на границе раздела фаз, усредненное по всем граням кристалла}; M - \text{молекулярная масса и } \rho - \text{плотность вещества кристаллов}; N_0 - \text{число Авогадро}; q - \text{мольная теплота кристаллизации}.$$

Получение точного аналитического решения этой системы затруднительно даже для устойчивой ЯПС, однако границы области устойчивости можно определить с достаточной для практических целей точностью путем численного решения системы с использованием первого метода устойчивости Ляпунова [7] и условий Раунса-Гурвица [8]. Такая работа была проведена нами ранее [2].

Получение точного аналитического решения этой системы затруднительно даже для устойчивой ЯПС, однако границы области устойчивости можно определить с достаточной для практических целей точностью путем численного решения системы с использованием первого метода устойчивости Ляпунова [7] и условий Раунса-Гурвица [8]. Такая работа была проведена нами ранее [2].

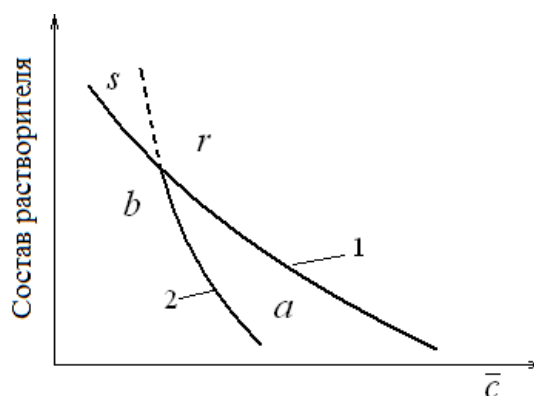


Рис. 1. Границы лабильности (1) и устойчивости (2) для стационарной ЯПС. a, b, r, s – области, соответственно, автоколебаний, бифуркаций, хаоса и катастроф кристаллизационной системы

Fig. 1. The boundaries of lability (1) and stability (2) for stationary CMS. a, b, r, s – the fields of oscillations, bifurcations, chaos and catastrophe of the crystallization system, respectively

Численное решение системы (1) устанавливает следующий характер качественного влияния режимных параметров КС на ее устойчивость. Зона устойчивости ЯПС расширяется при уменьшении T и росте ΔT раствора, сужается при учете влияния размера кристаллов X на величину его скорости роста β , с ростом $C_0 - \bar{c}$, числа Рейнольдса, темпа теплоотвода от КС, удельной подачи этанола и не зависит от величины возмущения по концентрации раствора ΔC . Влияние C_0 носит экстремальный характер. Установлено также, что при увеличении концентрации этанола в растворителе сужается область устойчивости ЯПС (рис. 1 для экстремальных $\bar{c}$ в качестве примера).

На рис. 1 режимы работы ЯПС, находящиеся в области "а", обеспечивают ее стабильность и возможность роста кристаллов до требуемого среднего характерного размера X_c . В области "b" стационарные режимы становятся неустойчивыми, то есть периоды получения продукционных кристаллов, и отсутствия таковых будут чередоваться. Область "r" является областью лабильного образования кристаллов, где получить качественный продукт с заданным X_c невозможно. Область "s" характеризуется нарушением правила Браве [9]. Анализ рис. 1 приводит к выводу, что на каждом этапе структурно-режимной оптимизации многоступенчатого кристаллизатора [10] необходимо проводить расчет границ области устойчи-

вости каждого аппарата полного смешения ступени. Кроме того, даже при постоянстве состава растворителя, следует оценивать диапазон варьируемого в расчете относительного равновесного пересыщения $\bar{c}$. Этот диапазон следует рассчитывать с учетом заданных амплитуды, частоты и коэффициента затухания осцилляций при определении выхода продукционных кристаллов заданного качества (B_n) и их относительного среднего размера (Θ_{Xc}). Параметр $\Theta_{Xc} = \mu_1 / \mu_0$ позволяет оценить возможные отклонения X_c от значения, заданного в равновесном стационарном режиме.

Согласно первому методу Ляпунова, область асимптотически устойчивых решений системы (1) ограничивается соотношением:

$$(a_4 a_3 - a_2)(a_1 a_2 - a_0 a_3) - (a_0 - a_4 a_1)^2 \leq 0, \quad (2)$$

где $a_0 \div a_4$ – коэффициенты характеристического полинома линеаризованной системы (1). В результате численного решения системы (1) методом Рунге-Кутты [11] в области (2) при начальных условиях $c(0) = \bar{c} + \Delta c$; $\mu_1(0) = 1$ по жидкой (сплошной) фазе и $c(0) = \bar{c}$; $\mu_1(0) = 1 \pm \Delta \mu_1$ по твердой фазе было установлено, что при $t \rightarrow \infty$ в КС «ТБ – H_2O – C_2H_5OH » с заданными значениями физико-химических параметров D_1 , D_2 , U и $\bar{c}$ [2] устанавливаются несимметричные колебания c и Θ_{Xc} . Пример полученных временных зависимостей для экстремальных $\bar{c}$ приведен на рис. 2.

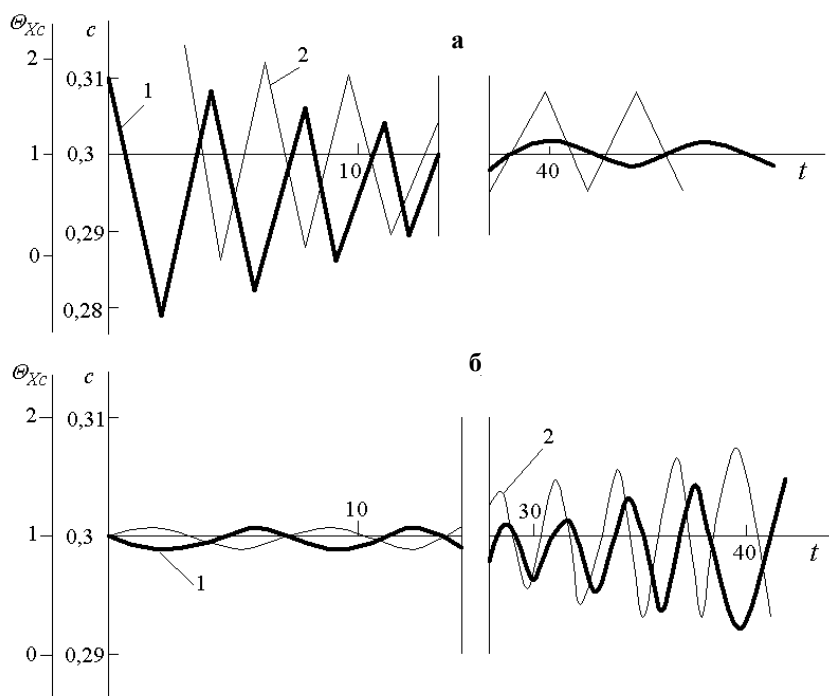


Рис. 2. Временные зависимости c (1) и Θ_{Xc} (2) для системы «ТБ – 20% этанол» при начальных условиях: а) $\Delta c = 0,01$; б) $\Delta c = 0,001$. $T_0 = 343K$; $D_1 = 2,92$; $D_2 = 3,06$; $U = 3,28$

Fig.2. Time dependences of c (1) and Θ_{Xc} (2) for the "TB - 20% ethanol" system with the initial conditions of : а) $\Delta c = 0.01$, б) $\Delta c = 0,001$. $T_0 = 343K$; $D_1 = 2,92$; $D_2 = 3,06$; $U = 3,28$

Из рис. 2 видно, что для области (2) в качестве стационарного состояния правомочно брать не равновесные условия, а автоколебательный процесс. При этом амплитуда и частота колебаний c и Θ_{xc} в случае такого квазистационарного процесса кристаллизации, будут определяться заданными (выбранными) из условия равновесия режимами работы ЯПС, природой КС и величины $B_{п.}$. Для практики инженерных расчетов особый интерес представляет характер влияния возмущений на изменения показателей гранулометрического состава кристаллизующего продукта (Θ_{xc} , например) в автоколебательном процессе в режимах близких к стационарному. Для оценки характера такого изменения была сделана попытка анализа решений упрощенной математической модели (1).

Характеристическое уравнение линеаризованной системы (1) в окрестностях равновесных условий и при допущении, что порозность системы $\varepsilon = 1 + (1 - \mu_3)(C_0 - C_p)(1 - \bar{c}) = 1$, будет иметь следующий вид:

$$P^4 + d_3P^3 + d_2P^2 + d_1P + d_0 = 0, \quad (3)$$

где, согласно [2],

$$d_3 = 4 + (1 - \bar{c}) \frac{D_2}{\bar{c}^2}; \quad d_2 = 6 + 4(1 - \bar{c}) \frac{D_2}{\bar{c}^2};$$

$$d_1 = 12 + 10(1 - \bar{c}) \frac{D_2}{\bar{c}^2};$$

$$d_0 = 1 - (1 - \bar{c}) \frac{D_2}{\bar{c}^2} + (1 - \bar{c}) \left(1 + \frac{U}{\bar{c}} \right) \frac{D_1}{\bar{c}}.$$

Характер изменения Θ_{xc} кристаллизующего продукта целесообразно оценивать при этом по его коэффициенту затухания, определяющему ход отклика линеаризованной системы после нанесения возмущения по ΔC . Для этого было сделано допущение, что имеются по крайней мере два мнимых сопряженных корня линеаризованной системы (1), которые определяют осциллирующий характер процесса кристаллизации при $t \rightarrow \infty$. Отсюда справедливо следующее соотношение:

$$P^4 + d_3P^3 + d_2P^2 + d_1P + d_0 = (P^2 + \omega^2)(P^2 + d_3 + P + d), \quad (4)$$

где ω – частота колебаний; d_3 – параметр, определяющий затухание процесса на начальном временном отрезке после нанесения возмущения; d – свободный член. Временные зависимости параметров осцилляции будем характеризовать колебательным числом Π , представляющим отношение периода колебаний характеристик КС к ее среднему времени пребывания в ЯПС.

Согласно соотношению (4) на рис. 3 представлен (в качестве примера) переходный процесс, характеризующий изменение μ_0 во времени, для начальных условий рис. 2б. Для моментов функции

распределения частиц твердой фазы ТБ μ_i определяли коэффициент затухания K_i из соотношения:

$$K_i = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\mu_i^0 - \mu_i(\infty)}{\mu_i(t) - \mu_i(\infty)} \right) \quad (5)$$

Предложенная методика построения области устойчивости стационарной ЯПС и ее анализа на наличие осцилляции проверена на адекватность по унифицированным уравнениям модели Фольмера-Френкеля. Эта методика может быть рекомендована для обобщения численного анализа системы (1) при условии нарушения режима работы ЯПС, приводящего к изменениям величин Θ_{xc} и Π . Результаты расчета этих параметров для КС «ТБ–Н₂О–С₂Н₅ОН» при экстремуме $\bar{c}$ и $T_0 = 343$ К приведены на рис. 4. При этом анализировались только устойчивые колебания. Рис. 4 наглядно по-

казывает влияние величины $D_1/D_2(1+1/\bar{c})$ КС на Θ_{xc} и Π . При увеличении концентрации этанола уменьшаются значения σ , D_1 , D_2 и максимальной скорости роста кристаллов β_{max} , а также частное D_1/D_2 . В то же время величины активационных параметров КС с ростом концентрации этанола увеличиваются, а максимальная скорость образования кристаллов α_{max} претерпевает экстремум. Это позволяет на основе анализа асимптотически устойчивых решений системы (1) выявить, например, бифуркационные значения параметров $\bar{c}$ для разных составов растворителя, представленные на рис. 4.

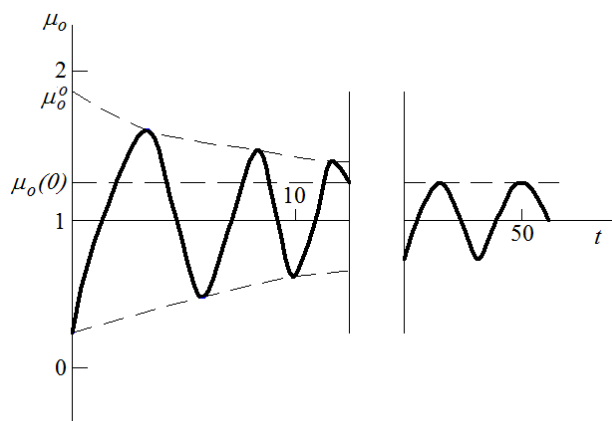


Рис. 3. Пример переходного процесса μ_0 во времени (начальные условия рис. 2а и $\mu_0^0 = 0,29$; $\mu_1^0 = 0,94$; $\mu_2^0 = 1$)

Fig. 3. An example of the transition process of μ_0 over time (the initial conditions of Fig. 2a and $\mu_0^0 = 0,29$, $\mu_1^0 = 0,94$, $\mu_2^0 = 1$)

При этом появляется возможность построения бифуркационных диаграмм (по аналогии с [12]) влияния технологических параметров КС на ее устойчивость. Полученные результаты могут

быть использованы для анализа типов и природы неустойчивости КС, а также с целью управления ее хаосом и катастрофой. При этом возможна качественная оценка позитивной (негативной) значимости механизма "взрывной" кристаллизации как результата конкурирующей борьбы теплоты фазообразования КС и ее отвода.

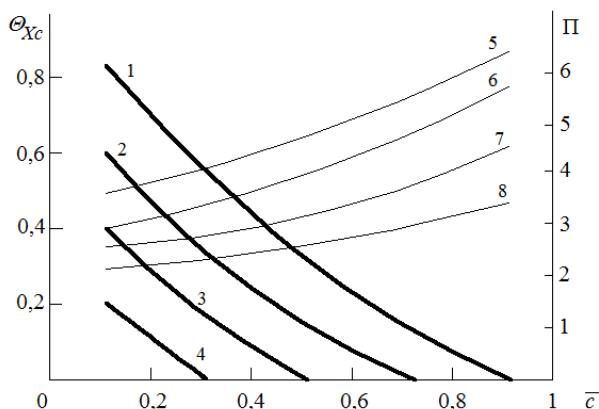


Рис. 4. Зависимости Θ_{xc} (1 – 4) и Π (5 – 8) от $\bar{C}$ при $T_0 = 343\text{K}$ для КС «ТБ – H_2O – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ » и различных концентраций этанола, масс. %: 1, 5 – 20; 2, 6 – 40; 3, 7 – 60; 4, 8 – 80

Fig. 4. Dependences of Θ_{xc} (1 – 4) and Π (5 – 8) on $\bar{C}$ for the crystallization system "TB – H_2O – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ", at $T_0 = 343\text{K}$ and various concentrations of ethanol, wt. %: 1, 5 – 20; 2, 6 – 40; 3, 7 – 60; 4, 8 – 80

Вышеизложенные соображения по проблеме устойчивости ЯПС и их результаты (в форме приведенных данных численного эксперимента) действительно в том случае, если относительные скорости образования и роста кристаллов α_0 и β_0 в изучаемой КС количественно определяются моделью Фольмера-Френкеля. С принципиальной точки зрения аналогичные соображения можно развить для любой модели α_0 и β_0 (модели Косселя или Франка, например) в которых рассматриваемые функции (α_0 и β_0) от ΔT являются экстремальными зависимостями. Подход к оценке устойчивости режимов работы ЯПС как аппаратно-процессной единицы любого типа кристаллизатора, предложенный в [2] и апробированный в настоящем сообщении, можно считать в методологическом отношении пригодным к различным моделям фазообразования. Данный подход можно распространить и на общие задачи расчета устойчивости кристаллизатора, включающие следующие случаи: переменный состав и температура растворителя [10], эффект вторичных явлений кристаллизации, классифицированная выгрузка и растворение мелких кристаллов, внешний ретур, гидродинамика неполного смешения [6] и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Энтропийный и вариационные методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии М: Наука. 1988. 367 с.;
Kafarov V.V., Dorokhov I.N., Koltsova E.M. System analysis of processes of chemical technology. The entropy and variational methods of nonequilibrium thermodynamics in chemical engineering problems. M.: Nauka. 1988. 367 p. (in Russian).
2. Сливченко Е.С., Самарский А.П., Исаев В.Н., Супрунов Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 100-103;
Slivchenko E.S., Samarskiy A.P., Isaev V.N., Suprunov N.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 100-103 (in Russian).
3. Шнайдман Л.О. Производство витаминов. М.: Пищевая промышленность. 1973. 438 с.;
Shnaiydmann L.O. Vitamin production. M.: Pishchevaya promyshlennost. 1973. 438 p. (in Russian).
4. Разумовский Л.А., Сливченко Е.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18. Вып. 3. С. 481-485;
Razumovskiy L.A., Slivchenko E.S. // Izv. Vissh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1975. V. 18. N 3. P. 481-485 (in Russian).
5. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука. 1975. 592 с.;
Frenkel Ya.I. Kinetic theory of liquids. L.: Nauka. 1975. 592 p. (in Russian).
6. Сливченко Е.С., Мельников А.А., Исаев В.Н., Супрунов Н.А., Шадрина Е.М., Самарский А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 1. С. 47-53;
Slivchenko E.S., Melnicov A.A., Isaev V.N., Suprunov N.A., Shadrina E.M., Samarsky A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 1. P. 47-53 (in Russian).
7. Ляпунов А.Н. Общая теория устойчивости движения. М.: ОНТИ. 1935. 471 с.;
Lyapunov A.N. The General Theory of Stability of Motion. M.: ONTI. 1935. 471 p. (in Russian).
8. Демидович Б.П. Лекции по математической теории устойчивости. М.: Наука. 1967. 472 с.;
Demidovich B.P. Lectures on the mathematical theory of stability. M.: Nauka. 1967. 472 p. (in Russian).
9. Кузнецов В.Д. Кристаллы и кристаллизация. М.: Изд. техн.-теор. лит. 1954. 411 с.;
Kuznetsov V.D. Crystals and crystallization. M.: Izd. tekhn.-teor. lit. 1954. 411p. (in Russian).
10. Цатуров В.А., Сливченко Е.С., Самарский А.П., Исаев В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 118-121;
Tsaturov V.A., Slivchenko E.S., Samarsky A.P., Isaev V.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 2. P. 118-121 (in Russian).
11. Бахвалов Н.С. Численные методы. М.: Наука. 1975. Т. 1. 631 с.;
Bakhvalov N.S. Numerical Methods. M.: Nauka. 1975. V. 1. 631 p. (in Russian).
12. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия. 1981. 198 с.;
Volter B.V., Salnikov I.E. Stability of regimes of chemical reactors operation. M.: Khimia. 1981. 198 p. (in Russian).

О.В. Дёмин, В.Ф. Першин, Д.О. Смолин

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СМЕШИВАНИЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ
В ЛОПАСТНОМ СМЕСИТЕЛЕ**

(Тамбовский государственный технический университет)

e-mail: soprm@nnn.tstu.ru

Представлены результаты исследований перемещения частиц сыпучих материалов в лопастных смесителях. Рассмотрен способ снижения времени смешивания сыпучих материалов за счет активного обмена частиц в радиальном направлении и конструкция одновального лопастного смесителя для его осуществления, обеспечивающая интенсификацию смешивания и выгрузку готовой смеси без потери ее однородности.

Ключевые слова: лопастной смеситель, сыпучий материал

Лопастные смесители получают широкое распространение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Их отличает управляемость процессом смешивания, универсальность, высокая производительность, быстрая и несложная переналадка для работы с различными сыпучими материалами, в том числе с добавлением жидковязких компонентов. Смешивание в смесителях данного типа обеспечивается за счет циркуляции материала по двум направлениям: осевому и радиальному [1-3].

Исследования процессов перемещения частиц в одновальном лопастном смесителе позволили предложить несколько способов и устройств для их осуществления, позволяющих значительно сократить время смешивания и повысить качество смеси [4-6]. Интенсификация смешивания и организация выгрузки обеспечивается механизмом изменения углов поворота лопаток относительно оси вращения вала и их расположением в рядах рабочих органов. Однако при модернизации существующего смесительного оборудования актуальным является минимальное изменение в конструкции. Решение поставленной задачи достигается тем, что загрузку компонентов осуществляют одновременно через различные узлы загрузки, расположенные по длине смесителя. Фиксированный угол поворота и расположение лопаток, установленных поочередно на различном расстоянии от вала со смещением их осей на угол $\gamma=45^\circ$ в соседних рядах рабочих органов, обеспечивает быстрое выравнивание концентраций исходных компонентов в осевом направлении за счет двух противоположно направленных потоков и интенсифицирует процессы конвективного и диффузионного смешивания за счет дополнительного активного обмена частиц в радиальном направлении в пределах соседних рядов рабочих органов. Выгрузка обеспечивается сдвиговым пе-

ремещением сыпучего материала с радиальным обменом частиц без потери однородности смеси через узел выгрузки, что обеспечивает стабильное качество приготовленной смеси.

Смеситель содержит цилиндрический корпус 1, внутри которого расположен центральный вал 2, имеющий привод 3 (рис. 1). На валу 2 радиально по винтовой линии установлены поочередно рабочие органы – лопатки 4 и 5, выполненные в виде плоских пластин. Лопатки 5 расположены ближе к валу 2, а лопатки 4 – ближе к корпусу 1 смесителя. В каждом ряду рабочих органов расположены четыре лопатки: две лопатки 4 и две лопатки 5. Лопатки 4 и 5 жестко соединены с осями 6 и 7 соответственно, установленными на валу 2 посредством резьбового соединения. Изменение угла поворота лопаток 4 и 5 осуществляется вручную за счет завинчивания или вывинчивания осей 6 и 7. Фиксация угла поворота лопаток осуществляется гайками 8. Направление лопаток 4 и 5 противоположное. Оси 6 и 7 лопаток 4 и 5 установлены друг к другу под углом $\gamma=45^\circ$. Оси 6 лопаток 4 установлены в одном ряду рабочих органов под углом 90° . Оси 7 лопаток 5 установлены в одном ряду рабочих органов под углом 90° . Установка имеет узлы загрузки компонентов 9 и узел выгрузки смеси 10.

Исследования движения лопатки в слое сыпучего материала на плоской модели показали, что при одинаковой площади активной части воздействия лопатки на сыпучий материал имеет место наиболее активный обмен частиц в радиальном направлении (потоки **С** и **Д**) в случае разделения действия лопатки на две части: одна лопатка расположена ниже другой (нижний поток **А**) и перемещается в слое сыпучего материала перед лопаткой расположенной выше (верхний поток **В**) (рис. 1). Образуется активное перемещение частиц

в радиальном направлении с потоками **С** в направлении поворота за счет воздействия на слой сыпучего материала лопаток 5 и с потоками **Д** за счет сил гравитации при воздействии на слой сыпучего материала лопаток 4 в пределах соседних рядов рабочих органов.

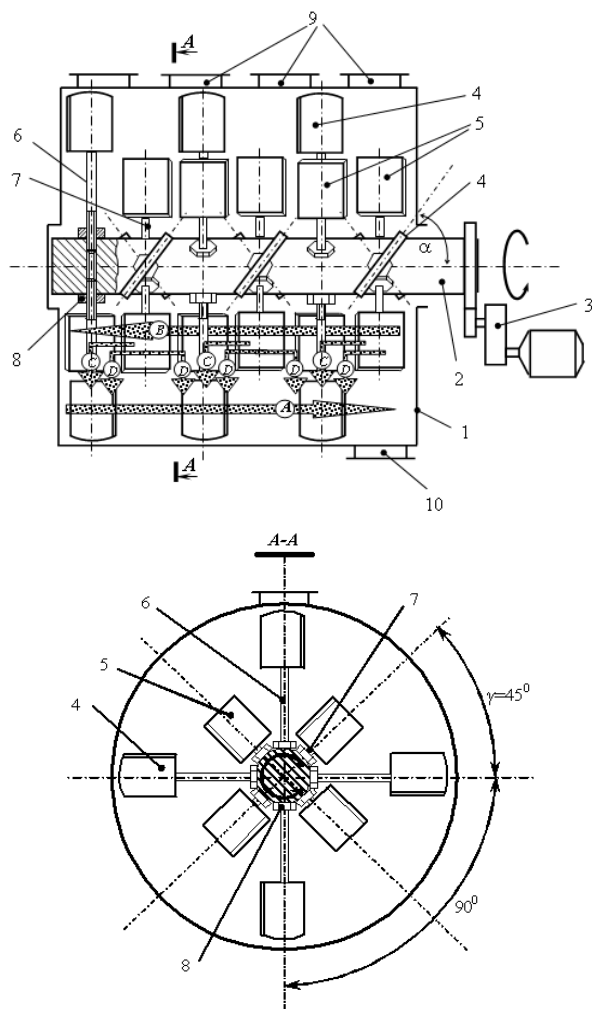


Рис. 1. Схема смесителя: 1 – корпус; 2 – вал; 3 – привод; 4,5 – лопатки; 6,7 – оси лопаток; 8 – гайка; 9 – узел загрузки; 10 – узел выгрузки
Fig. 1. The scheme of the mixer: 1 – body; 2 – shaft; 3 – drive; 4,5 – blades; 6,7 – axes of blades; 8 – screw; 9 – download unit; 10 – unloading unit

Смешивание в смесителе сыпучих материалов складывается из следующих одновременно протекающих элементарных процессов [1]: перемещение группы смежных частиц из одного места смеси в другое внедрением, скольжением слоев (процесс конвективного смешивания); перераспределение частиц компонентов через свежесформированную границу их раздела (диффузионный процесс смешивания); сосредоточение частиц, имеющих одинаковую массу в соответствующих местах смесителя под действием гравитационных или инерционных сил (процесс сегрегации). Ин-

тенсификация периодов конвективного и диффузионного смешивания позволяет значительно сократить время смешивания, организация контролируемой выгрузки обеспечивает стабильное качество готовой смеси без влияния сегрегации частиц.

Способ реализуется следующим образом. Лопатки 4 устанавливаются на угол $\alpha = \alpha_{\text{опт}}$ (где $\alpha_{\text{опт}} = 40 \dots 50^\circ$ – оптимальные значения), лопатки 5 на угол $\alpha = (180^\circ - \alpha_{\text{опт}})$. Производится одновременная загрузка нескольких компонентов через различные узлы 9, расположенные вдоль смесителя при вращении вала 2 с лопатками 4 и 5 для снижения пусковых нагрузок на привод 3 (рис. 1). После загрузки вдоль оси смесителя концентрация исходных компонентов крайне неравномерная. Образуется быстрое выравнивание концентрации компонентов в рядах рабочих органов вдоль смесителя, интенсификация конвективного и диффузионного периодов смешивания за счет сдвигового осевого перемещения частиц двумя противоположными потоками **А** и **В** и активного обмена частиц в радиальном направлении между соседними рядами рабочих органов (потоки **С** и **Д**).

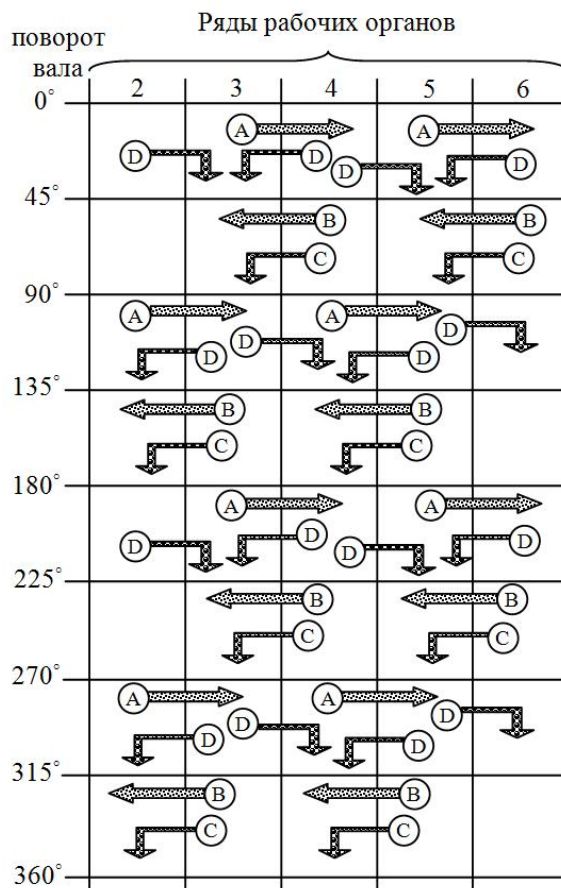


Рис. 2. Схема перемещений частиц по потокам в рядах рабочих органов за один полный оборот вала: А, В, С, Д – потоки частиц

Fig. 2. The scheme of particles movement on fluxes in the ranks of the working bodies over one complete revolution of shaft: А, В, С, Д - particle fluxes

Пример перемещения частиц сыпучего материала: вал 2 поворачивается на угол 45° (рис. 2). Лопатки 4 третьего ряда рабочих органов перемещают частицы материала вправо в четвертый ряд, образуется поток **A** вблизи корпуса 1 смесителя. Происходит активный обмен частиц между вторым, четвертым и третьим рядами в радиальном направлении, образуются потоки **D**. Вал 2 поворачивается еще на угол 45° . Лопатки 5 расположенные в четвертом ряду перемещают частицы влево в третий ряд, образуется поток **B** вблизи вала 2. Обмен частиц осуществляется между четвертым и третьим рядами в радиальном направлении, образуется поток **C**. Вал 2 поворачивается еще на угол 45° . Лопатки 4 четвертого ряда рабочих органов перемещают частицы материала вправо в пятый ряд, продолжая поток **A** вблизи корпуса 1 смесителя.

Наблюдается активный обмен частиц между третьим, пятым и четвертым рядами в радиальном направлении, образуются потоки **D**. Вал 2 поворачивается еще на угол 45° . Лопатки 5 третьего ряда рабочих органов перемещают частицы влево во второй ряд, продолжается поток **B** вблизи вала 2. Обмен частиц происходит между третьим и вторым рядами в радиальном направлении, образуется поток **C**. Вал 2 поворачивается еще на угол 45° . Лопатки 4 третьего ряда рабочих органов перемещают частицы материала вправо в четвертый ряд, продолжается поток **A** вблизи корпуса 1 смесителя. Происходит активный обмен частиц между вторым, четвертым и третьим рядами в радиальном направлении, образуются потоки **D**. Вал 2 поворачивается еще на угол 45° . Лопатки 5 расположенные в четвертом ряду перемещают частицы влево в третий ряд, продолжается поток **B** вблизи вала 2. Осуществляется активный обмен частиц между четвертым и третьим рядами в радиальном направлении, образуется поток **C**. Вал 2 поворачивается еще на угол 45° . Лопатки 4 четвертого ряда рабочих органов перемещают частицы материала вправо в пятый ряд, продолжая поток **A** вблизи корпуса 1 смесителя. Обмен частиц наблюдается между третьим, пятым и четвертым рядами в радиальном направлении, образуются потоки **D**. Вал 2 поворачивается еще на угол 45° . Лопатки 5 третьего ряда рабочих органов перемещают частицы влево во второй ряд, продолжается поток **B** вблизи вала 2. Происходит активный обмен частиц между третьим и вторым рядами в радиальном направлении, образуется поток **C**. Произошел один полный оборот вала (360°) и процесс перемещения частиц повторяется. Аналогичный процесс происходит во всех соседних рядах рабочих органов.

Выгрузка готовой смеси происходит ее направленным перемещением большим потоком **A** (рис. 1) к узлу выгрузки 10 в осевом направлении. Противоположный осевой поток **B** с радиальными потоками **C** и **D** обеспечивает контролируемый обмен частиц в радиальном направлении при выгрузке и стабильное качество готовой смеси.

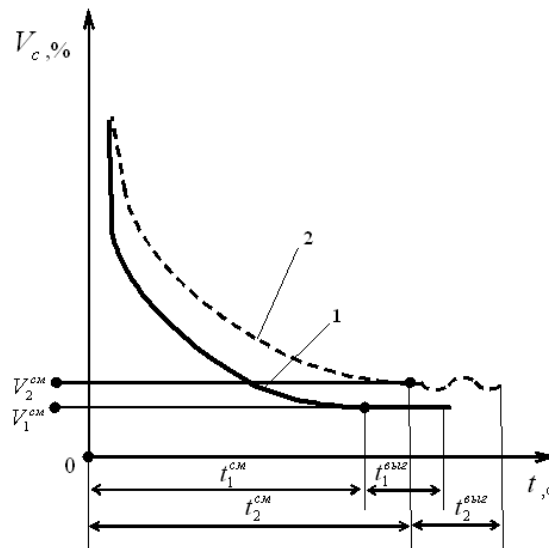


Рис. 3. Кинетические кривые смешивания
Fig. 3. Kinetic curves of mixing

Активный обмен частицами между противоположными осевыми потоками вблизи корпуса и вала в радиальном направлении в пределах соседних рядов рабочих органов реализуемый конструктивными особенностями предложенного смесителя обеспечивает быстрое выравнивание концентраций компонентов в осевом направлении при их одновременной загрузке через различные узлы и интенсифицирует периоды конвективного и диффузионного процессов смешивания, что снижает время смешивания ($t_1^{cm} < t_2^{cm}$) (рис. 3 кр. 1), направленное перемещение большим потоком уменьшает время выгрузки смеси ($t_1^{cm} < t_2^{cm}$) при обеспечении стабильного качества смесеприготовления ($V_1^{cm} = const < V_2^{cm} = var$) в сравнении со смешиванием, реализуемым в известных лопастных смесителях (рис. 3 кр. 2). Лабораторные испытания способа и смесителя с модельными материалами показали снижение времени смешивания на 4-5% по сравнению со смешиванием в смесителе с обычным расположением рабочих органов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Макаров Ю. И.** Аппараты для смешения сыпучих материалов. М.: Машиностроение. 1973. 216с.;
Makarov U.I. Apparatus for mixing granulated materials. M.: Mashinostroyeniye. 1973. 216 p. (in Russian).

2. Баранцева Е.А., Хохлова Ю.В., Мизонов В.Е., Berthiaux H., Gatumel C. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 108-110;
Barantseva E.A., Khokhlova Yu.V., Mizonov V.E., Berthiaux H., Gatumel C. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 108-110 (in Russian).
3. Баранцева Е.А., Хохлова Ю.В., Мизонов В.Е., Berthiaux H., Gatumel C. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С.126-128;
Barantseva E.A., Khokhlova U.V., Mizonov V.E., Berthiaux H., Gatumel C. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 126-128 (in Russian).
4. Першин В.Ф., Дёмин О.В. Патент РФ №2233197. 2004; Pershin V.F., Demin O.V. RF Patent №2233197. 2004 (in Russian).
5. Дёмин О.В., Першин В.Ф., Комарова И.А. Патент РФ №2398622. 2010
Demin O.V., Pershin V.F., Komarova I.A. RF Patent №2398622. 2010 (in Russian).
6. Дёмин О.В., Першин В.Ф. Патент РФ №2398623. 2010.
Demin O.V., Pershin V.F. RF Patent №2398623. 2010 (in Russian).

Кафедра прикладной механики и сопротивления материалов

УДК 66.02.001.57

А.Б. Голованчиков, Н.А. Дулькина, Ю.В. Аристова

РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА С ДИФфуЗИОННОЙ МОДЕЛЬЮ СТРУКТУРЫ ПОТОКОВ И РАЗНЫМИ ЧИСЛАМИ ПЕКЛЕ ПО РЕАГИРУЮЩИМ КОМПОНЕНТАМ*

(Волгоградский государственный технический университет)
e-mail: Arisjulia@yandex.ru, pahp@vstu.ru

Рассмотрено влияние диффузии двух разных индикаторов на структуру потоков в аппарате непрерывного действия и предложен алгоритм численного расчета диффузионной модели для случая, когда в реакторе для простой реакции по реагирующим компонентам А и В числа Пекле имеют значительное отличие.

Ключевые слова: структура потока, диффузионная модель, число Пекле, реактор смешения, реактор вытеснения

Обычно при моделировании реакторов предполагают, что структура потоков реагирующих компонентов одинаковая. Так, для простой реакции [1-3]



при описании структуры потоков диффузионной моделью полагают, что числа Пекле одинаковые для обоих реагирующих компонентов А и В

$$Pe_a = Pe_b = Pe \quad (2)$$

Однако известны процессы, когда по одному реагирующему компоненту структура потоков соответствует режиму вытеснения, а по другому – режиму смешения [4].

В крайнем случае для идеальных моделей диффузия $D_a \rightarrow 0$, $Pe_a \rightarrow \infty$, то есть по компоненту А структура потока соответствует режиму идеального вытеснения, а $D_b \rightarrow \infty$, $Pe_b \rightarrow 0$, то есть по компоненту В структура потока соответствует режиму идеального смешения.

Для экспериментального подтверждения влияния диффузии на структуру потоков была проведена серия опытов в аппарате непрерывного действия объемом $V = 5$ л, диаметром $D = 0,2$ м с диаметром лопастей мешалки $d_m = 0,04$ м при числе оборотов $n = 1$ об/с. Методика снятия и обработки кривых отклика на стандартный импульсный сигнал описана в работах [1, 2, 5]. Однако в отличие от известной методики авторы использовали в качестве индикатора два насыщенных раствора – хлорида калия с коэффициентом диффузии в воде ионов K^+ $D_1 = 19,6 \cdot 10^{-10}$ м²/с и хлорида кальция Ca^{+2} , у которого коэффициент диффузии $D_2 = 7,92 \cdot 10^{-10}$ м²/с, то есть в 2,5 раза меньший [1-3]. Обработка кривых отклика для первого индикатора привела к значениям дисперсии $\sigma_1^2 = 0,42$ и числу Пекле продольной диффузии $Pe_1 = 3,4$ – для второго "тяжелого" индикатора $\sigma_2^2 = 0,24$ и $Pe_2 = 7,17$.

* Материал печатается в порядке обсуждения

Таким образом, когда мощности мешалки не хватает для интенсивного перемешивания всего объема жидкости в аппарате собственные коэффициенты диффузии молекул могут существенно влиять на структуру потоков. Действительно, уже при числе оборотов мешалки $n = 4$ об/с обе кривые отклика практически совпадают $\sigma_1^2=0,585$; $\sigma_2^2=0,583$. Соответственно практически равны числа Пекле $Pe_1=1,87$ и $Pe_2=1,88$.

Отдельно были сняты две кривые отклика в лабораторном трубчатом аппарате с помощью двух вышеуказанных индикаторов: $\sigma_1^2=0,038$ и $\sigma_2^2=0,0714$, соответственно $Pe_1=51,1$ и $Pe_2=27$.

Как видно из результатов проведенных экспериментальных исследований, структура потоков и соответственно числа Пекле диффузионной модели могут существенно зависеть от свойств ионов или молекул реакционной массы.

Таким образом, в общем случае $Pe_a \neq Pe_b$. Например, это реакции присоединения быстрой легкой молекулы А к малоподвижной большой молекуле В. Тогда $D_a > D_b$ и $Pe_a < Pe_b$.

В этом случае для реакции (1) можно записать систему дифференциальных уравнений по компонентам [1, 2]

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{Pe_a} \frac{d^2 C_a}{dx^2} &= \frac{dC_a}{dx} + k\tau C_a C_B \\ \frac{1}{Pe_B} \frac{d^2 C_B}{dx^2} &= \frac{dC_B}{dx} + k\tau C_a C_B \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Если применить известные граничные условия "закрытого сосуда" к каждому уравнению системы (3), то имеем [1-3, 6]

$$\left. \begin{aligned} \text{при } x=0 \quad \left. \begin{aligned} C_{a0} &= C_{aн} - \frac{1}{Pe_a} \left(\frac{dC_a}{dx} \right)_{x=0} ; \\ C_{B0} &= C_{Bн} - \frac{1}{Pe_B} \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} ; \end{aligned} \right\} \quad (4) \end{aligned} \right\}$$

$$\text{при } x=1 \quad \left(\frac{dC_a}{dx} \right)_{x=1} = 0; \quad \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=1} = 0. \quad (5)$$

Однако есть еще одно уравнение материального баланса для граничного условия на выходе из реактора при $x=1$:

$$C_{a0} - C_{ак} = C_{в0} - C_{вк}, \quad (6)$$

то есть имеем пять граничных условий, больше чем необходимо для решения двух дифференциальных уравнений второго порядка системы (3).

В работе [3] отмечается, что граничные условия (4) выводятся теоретически на основании материального баланса на входе в реактор, а граничные условия (5) являются допущением и спра-

ведливы только для реакторов идеального смешения, $Pe \rightarrow 0$, $D_l \rightarrow \infty$.

Выведем дополнительное граничное условие для уравнений системы (3) при $x=1$ на основании материального баланса вместо безградиентных граничных условий (5).

Проинтегрируем уравнения системы (3)

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{Pe_a} \cdot \frac{dC_a}{dx} &= C_a - \int k\tau C_a C_B dx + A_1 \\ \frac{1}{Pe_B} \cdot \frac{dC_B}{dx} &= C_B - \int k\tau C_a C_B dx + B_1 \end{aligned} \right\},$$

где A_1 и B_1 – постоянные интегрирования.

Вычтем из первого уравнения последней системы второе, тогда

$$\frac{1}{Pe_a} \cdot \frac{dC_a}{dx} - \frac{1}{Pe_B} \cdot \frac{dC_B}{dx} = C_a - C_B + A_1 - B_1$$

Обозначим разность постоянных интегрирования $P = A_1 - B_1$.

Тогда для любого значения относительной координаты x получаем

$$\frac{1}{Pe_a} \cdot \frac{dC_a}{dx} - C_a = \frac{1}{Pe_B} \cdot \frac{dC_B}{dx} - C_B + P. \quad (7)$$

Для $x=0$

$$\frac{1}{Pe_a} \left(\frac{dC_a}{dx} \right)_{x=0} - C_{aн} = \frac{1}{Pe_B} \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} - C_{Bн} + P.$$

С учетом уравнений системы (4) после преобразований получаем

$$P = -C_{a0} - C_{B0}.$$

Подставляем полученное значение постоянной P в уравнение (7) получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{1}{Pe_a} \cdot \frac{dC_a}{dx} - C_a + C_{a0} = \frac{1}{Pe_B} \cdot \frac{dC_B}{dx} - C_B + C_{B0}.$$

Тогда для относительной координаты $x=1$

$$\frac{1}{Pe_a} \left(\frac{dC_a}{dx} \right)_{x=1} - C_{ак} + C_{a0} = \frac{1}{Pe_B} \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=1} - C_{вк} + C_{B0}.$$

Имея в виду уравнение материального баланса (6), получаем

$$\frac{1}{Pe_a} \left(\frac{dC_a}{dx} \right)_{x=1} = \frac{1}{Pe_B} \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=1}. \quad (8)$$

Таким образом, для исходной системы дифференциальных уравнений (3) с градиентными граничными условиями материального баланса на входе (4) вместо безградиентных граничных условий (5) необходимо применять для граничных условий на выходе уравнение материального баланса (6) и градиентное граничное условие (8).

Алгоритм численного расчета может быть выбран следующим.

Дано: C_{a0} , C_{B0} , k , τ , Pe_a , Pe_b .

1. Методом половинного деления рассчи-

тывается градиент концентрации компонента А на выходе из реактора, лежащий между нулем – градиентом концентрации реактора идеального смешения и градиентом концентрации реактора идеального вытеснения $x = 1$,

$$\frac{dC_a}{dx} = -\frac{C_{a0} \cdot C_{B0} \cdot \exp\left[-\frac{k \cdot \tau \cdot C_{B0} - C_{a0}}{C_{a0}}\right]}{C_{B0} \cdot \exp\left[-\frac{k \cdot \tau \cdot C_{B0} - C_{a0}}{C_{a0}}\right] - C_{a0}},$$

то есть $\left(\frac{dC_a}{dx}\right)_{PIB} < \left(\frac{dC_a}{dx}\right)_{РДМ} < \left(\frac{dC_a}{dx}\right)_{РИС},$

где аббревиатура РИВ, РДМ и РИС соответствует реакторам идеального вытеснения, рассчитываемому реактору с диффузионной моделью структуры потоков и реактору идеального смешения.

2. По формуле (8) для выбранного значения градиента $\left(\frac{dC_a}{dx}\right)_{x=1}$ определяется градиент

$$\left(\frac{dC_B}{dx}\right)_{x=1}.$$

3. Методом половинного деления задается конечная концентрация C_{ak} между конечной концентрацией РИВ

$$C_{a, PIB} = C_{a0} \frac{C_{B0} - C_{a0}}{C_{B0} \cdot \exp\left[-\frac{k \cdot \tau \cdot C_{B0} - C_{a0}}{C_{a0}}\right] - C_{a0}}$$

и РИС

$$C_{a0, РИС} = \sqrt{\left[\frac{1 + k \cdot \tau \cdot C_{B0} - C_{a0}}{2 \cdot k \cdot \tau \cdot C_{a0}}\right]^2 + \frac{1}{k \cdot \tau \cdot C_{a0}}} - \frac{1 + k \cdot \tau \cdot C_{B0} - C_{a0}}{2 \cdot k \cdot \tau \cdot C_{a0}},$$

то есть $C_{ak, PIB} < C_{ak, РДК} < C_{ak, РИС}$

4. По формуле (6) определяется значение $C_{вк}$, соответствующее материальному балансу на выходе из реактора.

5. Задается интервал разбиения всей относительной длины Δx , например $\Delta x = 0,001$, и по численным формулам, получаемым с учетом уравнений системы (3), определяются локальные концентрации и градиенты

$$\begin{cases} C_{ai} = C_{a, i-1} - \left(\frac{dC_a}{dx}\right)_{i-1} \Delta x; \\ C_{Bi} = C_{B, i-1} - \left(\frac{dC_B}{dx}\right)_{i-1} \Delta x; \end{cases}$$

$$\left(\frac{dC_a}{dx}\right)_i = \left(\frac{dC_a}{dx}\right)_{i-1} + Pe_a \left(\frac{dC_a}{dx}\right)_{i-1} \Delta x + k \tau Pe_a C_{ai} C_{Bi} \Delta x;$$

$$\left(\frac{dC_B}{dx}\right)_i = \left(\frac{dC_B}{dx}\right)_{i-1} + Pe_B \left(\frac{dC_B}{dx}\right)_{i-1} \Delta x + k \tau Pe_B C_{ai} C_{Bi} \Delta x.$$

После 1000 итерации (для выбранного $\Delta x = 0,001$)

получаются значения $C_{an}, C_{Bn}, \left(\frac{dC_a}{dx}\right)_{x=0}, \left(\frac{dC_B}{dx}\right)_{x=0}$.

6. Варьируя методом половинного деления значение C_{ak} внутри интервала, указанного в пункте 3, находится его значение, обеспечивающее выполнение первого граничного условия системы (4) для компонента А, и определяется отклонение от второго граничного условия системы (4) для компонента В.

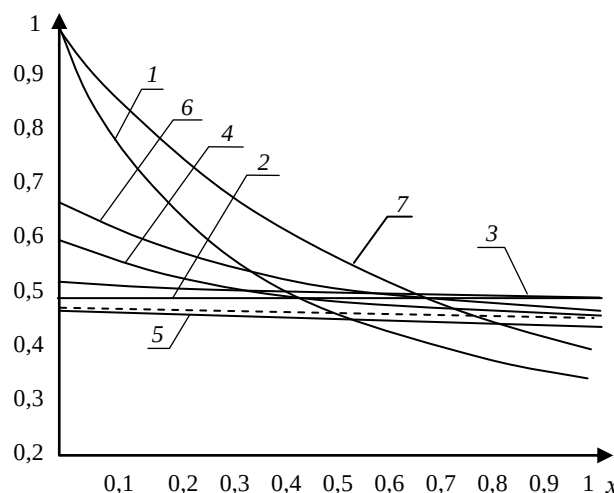


Рис. Зависимости относительной концентрации компонента А в реакции, описываемой стехиометрическим уравнением (1) для структуры потока: 1 – идеального вытеснения; 2 – идеального смешения; 3 – диффузионной модели с граничными условиями "закрытого сосуда" при $Pe_a = Pe_b = 0,1$; 4 – диффузионной модели с граничными условиями "закрытого сосуда" при $Pe_a = Pe_b = 1$; 5 – диффузионная модель с предлагаемыми граничными условиями материального баланса при $Pe_a = 0,1$ и $Pe_b = 1$; 6 – диффузионная модель с предлагаемыми граничными условиями материального баланса при $Pe_a = 1$ и $Pe_b = 0,1$ ($k \cdot \tau = 1, C_{A0} = 2, C_{B0} = 1,1 \cdot C_{A0}$); 7 – идеальное вытеснение по компоненту А ($Pe_a \rightarrow \infty$), идеальное смешение по компоненту В ($Pe_b \rightarrow 0$), $C_{ak} = 0,383$; пунктирная линия – концентрация компонента В, $C_B = 0,483$ [7]

Fig. Dependencies of relative concentration of A component in reaction describing stoichiometric equation (1) for the flow structure: 1 – ideal displacement; 2 – ideal mixing; 3 – diffusion model with boundary conditions of "closed vessel" at $Pe_a = Pe_b = 0.1$; 4 – diffusion model with boundary conditions of "closed vessel" at $Pe_a = Pe_b = 1$; 5 – diffusion model with proposed boundary conditions of material balance at $Pe_a = 0.1$ and $Pe_b = 1$; 6 – diffusion model with proposed boundary conditions of material balance at $Pe_a = 1$ and $Pe_b = 0.1$ ($k \cdot \tau = 1, C_{A0} = 2, C_{B0} = 1.1 \cdot C_{A0}$); 7 – ideal displacement on A component ($Pe_a \rightarrow \infty$), ideal mixing on B component ($Pe_b \rightarrow 0$), $C_{ak} = 0.383$; dashed line is B component concentration, $C_B = 0.483$ [7]

7. Варьируя методом половинного деления значение градиента концентрации $\left(\frac{dC_a}{dx}\right)_{x=1}$

интервала пункта (1) и повторяя математические операции пунктов 2-6, определяются такие значения $\left(\frac{dC_a}{dx}\right)_{x=1}$ и C_{ak} , при которых выполняются оба граничных условия (4) с заданной точностью.

На рисунке представлены результаты расчетов по предлагаемому алгоритму для $Pe_a=0,1$ и $Pe_b=1$. Здесь же для сравнения представлены результаты расчетов по известной диффузионной модели, когда параметры Пекле для компонентов А и В равны: $Pe_a=Pe_b=0,1$ или $Pe_a=Pe_b=1$.

Как видно из рисунка, разница в расчетах на выходе конечных концентраций по компоненту А (а именно конечные концентрации компонентов обычно представляют интерес) достигает 4% (сравните кр. 3 и 5).

Интересно сравнить результаты расчетов по предлагаемой диффузионной модели с граничными условиями материального баланса (4, 6 и 8) и почти равными значениями $Pe_a \approx Pe_b = 1$ и диффузионной моделью с граничными условиями (4 и 5) и $Pe=1$.

Результаты расчетов представлены в таблице.

Таблица

Зависимость относительных концентраций реагирующих компонентов А и В по диффузионной модели материального баланса с граничными условиями (4, 6 и 8), столбцы (2 ÷ 5) и обычной диффузионной моделью с граничными условиями (4 и 5) – столбцы 6 и 7 при $k \cdot \tau = 1$, $C_{a0} = 2$ и $C_{b0}/C_{a0} = 1,1$

Table. Dependence of relative concentrations of reacting components A and B on diffusive model of material balance with boundary conditions (4, 6 and 8), columns (2 ÷ 5) and usual diffusive model with boundary conditions (4 and 5) – columns 6 and 7 at $k \cdot \tau = 1$, $C_{a0} = 2$ and $C_{b0}/C_{a0} = 1,1$

	$Pe_a = 1$	$Pe_b = 0,95$	$Pe_a = 0,95$	$Pe_b = 1$	$Pe_a = 1$	$Pe_b = 1$
x	C_A	C_B	C_A	C_B	C_A	C_B
0	0,6136	0,642	0,606	0,649	0,613	0,648
0,1	0,577	0,61	0,571	0,616	0,577	0,615
0,2	0,545	0,582	0,541	0,587	0,545	0,586
0,3	0,517	0,558	0,514	0,561	0,517	0,561
0,4	0,493	0,536	0,49	0,539	0,493	0,539
0,5	0,473	0,519	0,47	0,52	0,472	0,52
0,6	0,455	0,504	0,454	0,505	0,455	0,505
0,7	0,442	0,492	0,441	0,493	0,442	0,493
0,8	0,432	0,483	0,432	0,484	0,432	0,484
0,9	0,426	0,478	0,426	0,478	0,425	0,477
1	0,424	0,476	0,424	0,476	0,422	0,474

Как видно из таблицы, при одинаковых числах Пекле по реагирующим компонентам А и В результаты расчетов по предлагаемой диффузионной модели с граничными условиями материального баланса практически не отличаются от

результатов расчетов по известной диффузионной модели с безградиентными граничными условиями (5). Некоторое отличие имеет место на входе в реактор и нивелируется к выходу.

Таким образом, если в реакторе кривые отклика, полученные для двух индикаторов, имеющих значительное отличие по коэффициенту диффузии, после их обработки приводят к незначительным отличиям значений дисперсии и чисел Пекле, дальнейшие расчеты можно вести по обычной диффузионной модели. Если отличие по дисперсии и числам Пекле значительные, то целесообразно применять предлагаемую диффузионную модель с граничными условиями материального баланса (4, 6, 8) и соответствующий им описанный выше алгоритм расчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кафаров В.В.** Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия. 1976. С. 463;
Kafarov V.V. Methods of Cybernetics in Chemistry and Chemical Technology. M.: Khimiya. 1976. С. 463 (in Russian).
2. **Левеншпиль О.** Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия. 1969. С. 621;
Levenshpil O. Engineering design of chemical processes. M.: Khimiya. 1969. С. 621 (in Russian).
3. **Голованчиков А.Б., Вершинин О.А., Симонов Б.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 4. Вып. 1. С. 82-84;
Golovanchikov A.B., Vershinin O.A., Simonov B.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 4. N 1. P. 82-84 (in Russian).
4. **Голованчиков А.Б., Дулькина Н.А., Храмова Е.Ю., Иванова Н.В.** // Химическая промышленность. 2005. Т. 82. Вып. 3. С. 139-144;
Golovanchikov A.B., Dulkina N.A., Khramtsova E.Yu., Ivanova N.V. // Khim. Promyshlennost. 2005. V. 82. N 3. P. 139-144 (in Russian).
5. **Закгейм А.Ю.** Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Химия. 1973. С. 224;
Zakgeym A.Yu. Introduction to the modeling chemical-technological processes. M.: Khimiya. 1973. С. 224 (in Russian).
6. **Голованчиков А.Б., Дулькина Н.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 51-52;
Golovanchikov A.B., Dulkina N.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 4. P. 51-52 (in Russian).
7. **Голованчиков А.Б., Дулькина Н.А., Аристова Ю.В.** // Изв. ВолгГТУ. Актуальные проблемы управления, вычислительной техники и информатики в технических системах. Вып. 12. № 11 (84). С. 12;
Golovanchikov A.B., Dulkina N.A., Aristova Yu.V. // Izv. VolgGTU. Aktualnye problemy upravleniya, vychislitelnoy tekhniki i informatiki v tekhnicheskikh sistemakh. 2011. V. 12. N 11 (84). P. 12 (in Russian).

С.В. Волков, С.В. Рыбин, Е.И. Виноградов, А.В. Балмасов

**ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ПРОЦЕСС ПАССИВАЦИИ АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ
НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: balmasov@isuct.ru

Исследовано влияние содержания воды в электролите на основе гамма-бутиролактона на процессы анодного окисления и коррозии алюминия в оксидных электролитических конденсаторах. Показано, что для сохранения алюминия в пассивном состоянии и обеспечения надежной работы высоковольтного алюминиевого электролитического конденсатора, содержание воды в рабочем электролите должно находиться в пределах от 1,5 до 2,5 %.

Ключевые слова: алюминий, пассивация, оксидный слой, электролитический конденсатор

ВВЕДЕНИЕ

Пассивность алюминия, обусловленная образованием защитного оксидного слоя, делает этот металл одним из важнейших конструкционных материалов в электротехнике. Благодаря униполярной проводимости оксидной пленки при контакте с электролитом алюминий, покрытый слоем Al_2O_3 , нашел широкое применение в современной радиоэлектронике при производстве электролитических конденсаторов [1]. Работоспособность алюминиевых оксидных электролитических конденсаторов (АОЭК) в широком температурном интервале обеспечивается применением рабочих электролитов на основе органических растворителей, имеющих низкую температуру замерзания и высокую температуру кипения. При выборе оптимальных составов электролитов следует учитывать, что их некоторые компоненты могут вступать во взаимодействие с алюминиевой фольгой. Известно, что анодное поведение вентильных металлов в электролитах на основе неводных органических растворителей может существенно отличаться от их поведения в водных растворах электролитов [2, 3].

В то время как проблеме электрохимического оксидирования посвящено достаточно большое число работ, поведение оксидированного алюминия в многокомпонентных растворах электролитов, применяемых в современных электролитических конденсаторах, практически не изучено. Одним из важных критериев оценки конденсаторов является проведение испытаний на воздействие повышенной температуры среды без электрической нагрузки (растренировка) [4]. Данный вид испытания характеризует стабильность оксидного слоя под воздействием рабочего электролита повышенной температуры и устойчивость

самого рабочего электролита при взаимодействии с оксидом алюминия. Возрастание токов утечки в АОЭК вызывается тем, что рабочие электролиты взаимодействуют с оксидным слоем, частично разрушая его и заполняя имеющиеся в нем поры. Подобные процессы принято называть «расформовкой». Их скорость резко возрастает при повышении температуры. В качестве рабочих электролитов для высоковольтных АОЭК в диапазоне температур от минус 60 до плюс 125 °С в настоящее время нашли применение многокомпонентные электропроводящие системы на основе гамма-бутиролактона (так называемые «безводные» электролиты) [5].

Проблеме влияния воды на коррозию анодированного алюминия посвящено много работ, но они касаются только низковольтных диметилформамидных рабочих электролитов для оксидно-электролитических конденсаторов [6, 7]. В то же время, в научной литературе практически не представлено данных по поведению оксидированного алюминия в рабочих электролитах на основе гамма-бутиролактона для высоковольтных АОЭК. Патентные данные о необходимости присутствия воды в электролите неоднозначны и часто противоречивы. Наиболее приемлемо утверждение, что даже самые «безводные» электролиты все же имеют в своем составе некоторое количество влаги [8].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния содержания воды в рабочем электролите на основе гамма-бутиролактона [5] на изменение электрических параметров при растренировке модельного высоковольтного алюминиевого электролитического конденсатора. Для этого были изготовлены секции алю-

миниальных электролитических конденсаторов, представляющие собой две полосы алюминиевой фольги (анодную и катодную), разделенные бумажными прокладками. В качестве анодной использовалась высоковольтная оксидированная фольга марки АВ 5.

Для пропитки секций были приготовлены рабочие электролиты на основе гамма-бутиролактона с различным содержанием воды. Электролиты готовили из предварительно очищенных и высушенных компонентов. Содержание воды в исходном безводном электролите, определенное по методу Фишера на титраторе Titro Line KF, составляло 0,01 %. Секции сначала высушивали, а затем пропитывали электролитом в вакуумной лабораторной пропиточной установке.

Измерения емкости конденсаторов (C , мкФ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$, %) проводили на измерителе иммитанса «Е7-20» на частоте 50 Гц. Токи утечки ($I_{\text{ут}}$, мкА) измеряли при наложении на конденсатор номинального напряжения постоянного тока через интервал времени 1 мин. с помощью измерителя тока утечки и сопротивления изоляции «Quad Tech».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния воды на электрические параметры конденсаторов были приготовлены рабочие электролиты с содержанием воды 0,05; 0,53; 1,19; 1,58; 2,49; 3,08 об.% добавлением бидистиллированной воды в исходный безводный электролит. С использованием этих электролитов было собрано 6 моделей высоковольтных алюминиевых электролитических конденсаторов на номинальную емкость 22 мкФ. Модели подвергли первичной формовке на напряжение 490 В, подъем до данного напряжения осуществлялся током 1,5 мА на секцию. У первых двух модельных конденсаторов, пропитанных электролитами с содержанием воды 0,05 и 0,53 %, формовочное напряжение поднялось только до 300 В, затем подъем напряжения остановился. После увеличения тока формовки до 15 мА на секцию, напряжение поднялось до 310 В, а затем произошел отказ модельных конденсаторов с низким содержанием воды в электролите. Очевидно, что при малом количестве воды в рабочем электролите процесс формовки при токовой тренировке, описываемый уравнением:



не может протекать в нормальном режиме. При этом, остальные четыре модельных конденсатора, пропитанные рабочими электролитами на основе гамма-бутиролактона с содержанием воды 1,19; 1,58; 2,49; 3,08 об.%, прошли первичную

формовку в соответствующем режиме без отказов.

Четыре конденсатора, прошедшие первичную формовку, подвергли вторичной формовке на напряжение 450 В при температуре 125 °С, после чего были проведены замеры электрических параметров при нормальных условиях. Результаты этих измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Электрические параметры модельных конденсаторов, измеренные при нормальных условиях

Table 1. The electric parameters of model capacitors measured under normal conditions

№ конденсатора	Содержание воды, %	C, мкФ	tgδ, %	I _{ут} , мкА
3	1,19	24,3	5,4	17
4	1,58	22,4	3,6	6
5	2,49	21,9	3,8	6
6	3,08	23,3	4,1	7

Затем модельные высоковольтные конденсаторы были подвергнуты испытанию на воздействие повышенной температуры среды без электрической нагрузки (растренировка). Модели поместили в камеру тепла и холода МС-81 «Табай» с заранее установленной температурой 125°С и выдержали при этой температуре 96 ч. После испытаний модели были вынуты из камеры и выдержаны при нормальных условиях в течение 2 ч.

Затем были проведены повторные замеры электрических параметров. Конденсаторы считали выдержавшими испытание, если значения электрических параметров при заключительных измерениях соответствовали следующим величинам:

- изменение емкости ΔC не более $\pm 10 \%$ от первоначальных значений;
- изменение тангенса угла диэлектрических потерь не более чем в 1,5 раза;
- увеличение тока утечки не более чем в 1,2 раза от значений, рассчитанных по формуле:

$$I_{\text{ут}} = 0,03 C_{\text{ном}} U_{\text{ном}},$$

где $C_{\text{ном}}$ и $U_{\text{ном}}$ – номинальные значения емкости и рабочего напряжения конденсатора. Для модельных конденсаторов на номинальное напряжение 450 В емкостью 22 мкФ ток утечки не должен превышать $I_{\text{ут}} = 0,03 \cdot 22 \cdot 450 = 297$ мкА.

Электрические параметры модельных высоковольтных электролитических конденсаторов при нормальных условиях после испытаний на растренировку представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, у конденсатора №3 уменьшение емкости составило около 70%, $\text{tg}\delta$ вырос в 13,7 раз от первоначального значения, ток утечки в 3,7 раза превысил расчетное значения для данного номинала конденсатора. Очевидно, что за время выдержки при высокой температуре

вследствие химического взаимодействия с органическими компонентами электролита произошло частичное разрушение слоя оксида алюминия, образовавшегося в процессе формовки.

Таблица 2

Электрические параметры модельных конденсаторов, измеренные при нормальных условиях, после испытаний на растренировку

Table 2. The electric parameters of model capacitors measured under normal conditions after tests on de-training

№ конденсатора	Содержание воды, %	C, мкФ	tg δ, %	I _{ут} , мкА
3	1,19	7,3	74	1100
4	1,58	22,4	3,6	110
5	2,49	21,9	3,8	230
6	3,08	24,7	4,1	1500

Для конденсатора № 6 ток утечки вырос в 5 раз по сравнению с исходным значением. Это может быть обусловлено ухудшением диэлектрических свойств оксидного слоя вследствие его гидратации при повышенном содержании воды в рабочем электролите. Кроме того, при коррозии алюминия повышение концентрации воды в рабочем электролите свыше 2,5 % способствует уменьшению перенапряжения реакции выделения водорода, что, в свою очередь, ускоряет сопряженный процесс анодного растворения металла. Протекание коррозионного процесса приводит к уменьшению толщины анодной оксидной пленки и ухудшению электрических параметров конденсаторов.

Модельные высоковольтные конденсаторы №4 и №5 успешно выдержали испытание на растренировку, поскольку практически не изменили своих электрических параметров по сравнению с первоначальными значениями.

Таким образом, исследования влияния концентрации воды в рабочем электролите на основе гамма-бутиролактона на изменение электрических параметров модельных высоковольтных алюминиевых электролитических конденсаторов показали, что при малом (менее 1,2 %) содержании воды в электролите процесс формирования анодного оксида алюминия при заряде конденсатора не может происходить в нормальном режиме. Увеличение концентрации воды в рабочем электролите более 2,5 % приводит к значительному возрастанию тока утечки после выдержки при повышенной температуре. Следовательно, для сохранения алюминия в пассивном состоянии и

обеспечения надежной работы высоковольтного алюминиевого оксидного электролитического конденсатора, содержание воды в рабочем электролите на основе гамма-бутиролактона должно находиться в пределах от 1,5 до 2,5 %.

ВЫВОДЫ

Установлено, что формулирующим агентом рабочих электролитов на основе гамма-бутиролактона для высоковольтных алюминиевых электролитических конденсаторов является вода.

Для сохранения алюминия в пассивном состоянии и обеспечения надежной работы высоковольтного алюминиевого электролитического конденсатора, содержание воды в рабочем электролите на основе гамма-бутиролактона должно находиться в пределах от 1,5 до 2,5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Горячева Г.А., Добромислов Е.Р.** Конденсаторы: Справочник. М.: Радио и связь. 1984. 88 с.; **Goryacheva G.A., Dobromyslov E.P.** Capacitors: Hand book. M.: Radio i svyaz. 1984. 88 p. (in Russian).
2. **Лилин С.А., Балмасов А.В., Шмуклер М.В., Румянцев Е.М.** // Защита металлов. Т. 32. № 4. 1996. С. 432-436; **Lilin S.A., Balmasov A.V., Shmukler M.V., Rumyantsev E.M.** // Zashchita metallov. 1996. V. 32. N 4. P. 432-436 (in Russian).
3. **Балмасов А.В., Инасаридзе Л.Н., Ильин А.А., Цыбина В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 45-48; **Balmasov A.V., Inasaridze L.N., Ilyin A.A., Tsybina V.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 45-48 (in Russian).
4. **Закгейм Л.Н.** Электролитические конденсаторы. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. 294 с.; **Zakgeym L.N.** Electrolytic Capacitors. M.-L.: Gosenergoizdat. 1963. 294 p. (in Russian).
5. **Шавкунов С.П., Волков С.В., Андрихова Н.С.** // Вестник Пермского университета: Химия. 2011. Вып. 3. С. 110-117; **Shavkunov S.P., Volkov S.V., Andryukhova N.S.** // Vestnik Permskogo Universiteta: Khimia. 2011. N 3. P. 110-117 (in Russian).
6. **Пономарев А.Ф., Станиславчик В.Ф.** // Электронная техника. Сер. 5. 1984. Вып. 3. С. 13-16; **Ponomarev A.F., Stanislavchik V.F.** // Electronnaya tekhnika. Ser. 5. 1984. N 3. P. 13-16 (in Russian).
7. **Булыгин Е.В., Полищук А.П.** // Электронная техника. Сер. 5. 1992. Вып. 1. С. 61-62; **Bulygin E.V., Polishchuk A.P.** // Electronnaya tekhnika. Ser. 5. 1992. N 1. P. 61-62 (in Russian).
8. **Щербань А.И., Бондеко А.В., Иванов В.А., Алексюк М.П.** // Электронная техника. Сер. 5. 1986. Вып. 4. С. 10-11; **Shcherban A.I., Bondeko A.V., Ivanov V.A., Alekseyuk M.P.** // Electronnaya tekhnika. Ser. 5. 1986. N 4. P. 10-11 (in Russian).

В.С. Поляков, В.А. Падохин, М.В. Акулова*, С.А. Сырбу

УЛУЧШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТЯЖЕЛЫХ БЕТОНОВ ХИМИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ ε -КАПРОЛАКТАМА

(Ивановский государственный химико-технологический университет,

*Ивановский государственный архитектурно-строительный университет)

e-mail: polyakov@isuct.ru

В статье сообщается о влиянии химических добавок на основе олигомеров ε -капролактама, которые увеличивают прочностные свойства бетонных смесей. Полученные составы обладают конкурентной способностью.

Ключевые слова: олигомеры ε -капролактама, бетонные смеси, прочностные свойства, пластифицирующие добавки, декстрин, лигносульфонаты, хлорид кальция, эпоксидная смола

Современное строительное производство характеризуется расширением ассортимента применяемых химических добавок в бетонные, растворные и асфальтобетонные смеси.

Добавки являются универсальными средствами управления технологическими параметрами в производстве строительных материалов.

Общие требования и классификация добавок для бетонов регламентируются ГОСТ 24211 – 91.

В строительной индустрии в качестве пластификаторов и модификаторов бетонных и асфальтобетонных смесей достаточно широко используются отходы масложировых, химических, нефтеперерабатывающих предприятий. Известной пластифицирующей добавкой является подмольный щелок производства растительных масел (ТУ 18 780 78). Его использование увеличивает воздухоовлечение, повышает морозостойкость, уменьшает влагопроницаемость и коррозию бетонов [1].

Для пластификации бетонных смесей традиционно используются щелочной сток производства капролактама (ТУ 113 03 488 84) и щелочной сток модифицированный (ТУ 111 03 108 84) [2].

Известными пластификаторами строительных смесей являются лигносульфонаты технические (ОСТ 13 183 83) и сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ) [3]. Однако применение названных отходов ограничивается транспортными издержками при их доставке до потребителей, ограниченным сроком и условиями хранения.

Гидрофилизирующие добавки (ЩСПК, ПАЩ-1, СДБ и др.) улучшают диспергирование коллоидной системы цементного теста и повышают его текучесть. Использование этих добавок позволяет при неизменном расходе цемента уменьшить водоцементное отношение на 10 -12%, повысить прочность бетона, его морозостойкость и водонепроницаемость [1]. Некоторые гидрофи-

лизирующие добавки, например СДБ, замедляют твердение бетона в раннем возрасте, поэтому при производстве сборного железобетона дополнительно используют ускорители твердения [2].

В качестве гидрофобизирующих добавок используют смолу нейтрализованную воздухововлекающую (СНВ), натриевую соль абиетиновой кислоты (продукт омыления щелочью канифоли), омыленный древесный пек (препарат ЦНИИПС-1), синтетическую поверхностно-активную добавку (СПД), кремнийорганические жидкости ГКЖ-11 (метилсиликонат натрия), ГКЖ-10 (этилсиликонат натрия), ГКЖ-94 (этилгидросилоксановая жидкость) [1,2].

Однако применение названных выше добавок ограничивается транспортными издержками при их доставке до потребителей, ограниченными сроками хранения или высокой ценой (СНВ, ГКЖ – 11, ГКЖ – 94).

Наиболее востребованными в строительной промышленности являются многофункциональные добавки для бетонов, которые обладают пластифицирующими и другими свойствами (ускоряющими твердение, повышающими прочность на сжатие и изгиб, водоредуцирующими, воздухововлекающими и др.)

Это достигается применением многокомпонентных концентрированных добавок, которые позволяют оптимизировать процессы перемешивания, формования и твердения бетонных смесей и обеспечить высокие прочностные свойства бетонов.

Целью настоящей работы явилось создание многофункциональных добавок в тяжелые бетонные смеси на основе продуктов олигомеризации ε -капролактама многоатомными спиртами в смеси с триглицеридами растительных масел с добавками синтетических и природных веществ.

На основе продуктов олигомеризации ϵ -капролактама были приготовлены экспериментальные добавки 1 – 8, испытания которых проводили на базе лаборатории железобетонного производства № 5 ОАО «Ивановская ДСК» г. Иваново.

Для определения действия пластификаторов на основе олигомеров готовили контрольную бетонную смесь В 22,5 (М 300) следующего состава (в расчете для 3 образцов кубов 100x100x100мм):

- цемент 1050 г;
- песок с модулем крупности $M_{кр} = 2,0 - 2,52800$ г;
- щебень фракции $\Phi_p = 5,0 - 20$ мм 3800 г;
- вода 310 г;
- пластификатор 4,2 г.

Всего для исследования влияния экспериментальных добавок на прочность бетона при сжатии были изготовлены кубы бетона 100x100x100мм в количестве 6 шт в партии (ГОСТ 18105-86) для испытаний на 1, 3, 7, 28 сутки.

Для приготовления бетонной смеси использовали цемент марки ЦЕМ I 42,5Н ГОСТ 31108-2003 производства ОАО «Мордовцемент». Нормируемый показатель по прочности на сжатие образцов кубов бетона В22,5 без добавок согласно ГОСТ 26633-91 составляет 30 МПа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах олигомеризацию ϵ -капролактама глицерином проводили в автоклаве при температуре 260 - 265°C. Полученные олигомерные продукты в зависимости от времени синтеза представляют собой мазеобразные или густые маслообразные вещества. Способ олигомеризации ϵ -капролактама отличается от указанного авторами [5] тем, что для повышения степени однородности продуктов олигомеризации, исходную реакционную смесь гомогенизировали роторно-импульсным гомогенизатором. Скорость вращения ротора 3000 об/мин. Время гомогенизации 15 – 20 мин. После окончания синтеза смесь охлаждали до 80° С и вновь гомогенизировали в течение 20-25 мин. Затем полученную композицию охлаждали до 45 -50° С и фасовали в банки (ПВХ или ПЭТ) объемом 200 см³.

В качестве компонентов пластифицирующих добавок на основе олигомеров ϵ -капролактама использовали эпоксидную смолу ЭД-20, лигносульфонаты технические (ЛСТ), поливиниловый спирт (ПВС), декстрин, хлорид кальция ($CaCl_2$).

Для эксперимента использовали добавки 1 – 8 следующего состава:

- 1 – олигомеры ϵ -КЛ + ЭД-20 (1:0,1);
- 2 – олигомеры ϵ -КЛ + ЛСТ (1:0,5);
- 3 – олигомеры ϵ -КЛ + ЛСТ+ПВС (1:0,5:0,2);
- 4 – олигомеры ϵ -КЛ + ЛСТ + декстрин (1:0,4:0,1);
- 5 – олигомеры ϵ -КЛ;
- 6 – олигомеры ϵ -КЛ + ЛСТ + $CaCl_2$ (1:0,5:0,5);
- 7 – олигомеры ϵ -КЛ + ЛСТ + $CaCl_2$ + ПВС (1:0,5:0,5:0,1);
- 8 – олигомеры ϵ -КЛ + ЛСТ + $CaCl_2$ + ЭД-20 (1:0,4:0,4:0,05).

Испытания экспериментальных добавок проводились согласно

ГОСТ 242111-2008, ГОСТ 30459-2008. Изменение прочности образцов бетона на сжатие на 1,3,7,28 сутки показано в табл. 1.

Таблица 1

Прочность образцов бетона с добавками 1 – 8

Table 1. Samples strenght of concrete with additives 1 - 8

№ п.п	Наименование	Прочность образцов при сжатии, МПа			
		1сут	3сут	7сут	28сут
1	Без добавки	9,8	12,6	18,4	30,0
2	Добавка 1	10,2	13,7	18,2	39,0
3	Добавка 2	19,3	23,0	26,3	38,3
4	Добавка 3	15,6	18,8	20,1	35,1
5	Добавка 4	11,7	15,1	18,9	34,3
6	Добавка 5	11,0	13,2	17,3	32,6
7	Добавка 6	17,1	24,6	28,4	44,8
8	Добавка 7	17,3	25,1	27,5	42,2
9	Добавка 8	20,3	27,2	36,8	52,4

Количество вводимых в бетонную смесь пластифицирующих добавок – 0,4% (безводный концентрат) от массы цемента в исходной смеси.

Наибольший интерес для практического использования имеют пластифицирующие добавки на основе олигомеров ϵ -капролактама, содержащие лигносульфонаты технические и хлорид кальция в комбинации с полимерными веществами [2]. Результаты проведенных исследований подтвердили эффективность пластифицирующего действия этих добавок во время приготовления бетонной смеси и улучшения качества формирования железобетонных изделий.

Образцы кубов бетона с добавками 1 - 8 после виброуплотнения были помещены в пропарочную камеру. Термовлажностная обработка производилась по следующему режиму: 1) подъем температуры (85±5°C) – 180 мин., 2) изотермический нагрев (85±5°C) - 180 мин., 3) остывание образцов при отключении подогрева - 120 мин. Через 24 часа с момента изготовления образцы бетона расформовали и испытывали на прочность при сжатии в соответствии с ГОСТ 18105-86. Среднее

квадратическое отклонение показателей прочности при сжатии для образцов бетона составили : 2,75% (без добавки); 2,64% (1); 2,83% (2); 2,91% (3); 2,78% (4); 2,47% (5); 3,08% (6); 2,96% (7); 2,72% (8). Коэффициенты вариации соответственно: 0,091%; 0,067%; 0,074%; 0,083% 0,081%; 0,076%; 0,069%; 0,07; 0,052%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные исследований добавок на основе олигомеров ϵ -капролактама позволяют утверждать, что в зависимости от состава их свойства проявляются следующим образом:

1 – по сравнению с добавками 2 – 4 медленнее набирает требуемую прочность на 7 сутки твердения, но быстро набирает прочность в период от 7 до 28 суток, которая достигает 39 МПа;

2 - набирает прочность на 1 - 7 сутки быстрее, чем образцы 1,3,4, которая на 28 суток составляет 36,4 МПа;

5 - прочность на 28 суток составляет 32,6 МПа, что выше прочности образца без добавок на 8,6%;

6,7,8 - набирают прочность быстрее образцов 1-5; повышение их прочности по сравнению с образцом без добавок составляет 49,33%; 40,67%; 74,67%.

Распалубка всех заформованных образцов проходит легко, дефектов поверхности и масляных пятен на изготовленных образцах кубов нет.

Изменение физико-механических свойств образцов бетона и сроков схватывания бетонной смеси с экспериментальными добавками показаны в таблице.

Таблица 2

Эффективность пластифицирующих добавок
Table 2. Efficiency of plasticizing additives

№ п.п	Наименование добавки	Нормальная густота цементной пасты, % ГОСТ 310.3	Количество добавки, % масс.	Водо-цементное отношение (В/Ц)	Срок схватывания, мин ГОСТ 310.3		Предел прочности, МПа ГОСТ 1080	
					начало	оконч.	сжатие	изгиб
1	Без добавок	27,4	-	0,31	175	250	30,0	5,14
2	Добавка 1	26,8	0,40	0,30	260	355	39,0	6,82
3	Добавка 2	26,2	0,41	0,29	280	370	38,3	5,64
4	Добавка 3	26,8	0,41	0,29	245	325	35,1	5,91
5	Добавка 4	26,4	0,40	0,29	295	390	34,3	5,38
6	Добавка 5	26,0	0,40	0,28	315	440	32,6	5,52
7	Добавка 6	26,7	0,41	0,29	250	315	44,8	6,17
8	Добавка 7	26,6	0,40	0,29	255	342	42,2	6,44
9	Добавка 8	27, 0	0,41	0,30	258	338	52,4	8,48

Как видно из табл. 2, все экспериментальные добавки увеличивают время начала схватывания бетонной смеси и действуют как замедлители твердения и пластификаторы.

Добавки 1 – 8 повышают прочность на сжатие от 8,6% (доб.5) до 74,6% (доб.8) по сравнению с образцом без добавок. Максимальное увеличение прочности на сжатие и изгиб обеспечивают добавки, содержащие олигомеры ϵ -капролактама и эпоксидную смолу ЭД-20 (доб.1) с хлоридом кальция (доб.6,7,8). Увеличение прочности образцов бетона на изгиб составляет от 7,4% (доб.5) до 74,9% (доб.8). Таким образом, композиции добавок на основе олигомеров ϵ -капролактама в сочетании с эпоксидной смолой, хлоридом кальция, поливиниловым спиртом и декстрином позволяют пластифицировать тяжелые бетонные смеси и повышать прочностные свойства бетона на сжатие и изгиб.

Добавки 1 – 8 увеличивают сроки начала схватывания (табл.) и действуют как эффективные

замедлители схватывания, что способствует облегчению формирования железобетонных изделий сложной геометрической конфигурации и густоармированных изделий.

На основании исследования смачивающих и эмульгирующих свойств полученных продуктов олигомеризации ϵ -капролактама выявлено, что они обладают гидрофильно-гидрофобными свойствами, являются эмульгаторами эмульсий «масло-вода» и «вода-масло». В зависимости от средней молекулярной массы (6800 – 7200), которую определяли по методике [3], угол смачивания 5% водных эмульсий полученных олигомеров варьируется от 20° до 83°. Измерение угла смачивания проводили в соответствии с ГОСТ 7934.2.

Проведенные испытания показали, что созданные пластифицирующие добавки экологически безопасны и нетоксичны, не изменяют свойств в течение 5 лет при хранении от - 25°С до + 45°С. Использование отечественного сырья для получения добавок на основе олигомеров ϵ -капро-

лактамарешает проблему импортозамещения аналогичных по действию химических веществ, применяемых в строительной, а также в машиностроительной, металлургической, химической промышленности.

ВЫВОДЫ

Экспериментальные пластифицирующие композиции на основе продуктов олигомеризации ε -капролактама глицерином являются самостоятельными пластификаторами и замедлителями сроков схватывания, что очень важно при транспортировке бетонных смесей на удаленные объекты строительства, особенно в весенне-летний период;

Испытуемые добавки 1 – 8 на втором этапе формирования цементного камня ускоряют его твердение и повышают прочность образцов на сжатие и изгиб, т.е. являются многофункциональными;

Добавки поливинилового спирта и декстрина в сочетании с лигносульфонатами позволяют оптимизировать процесс начала и окончания твердения бетонной смеси и усиливают поверхностно-активные свойства олигомеров ε -капролак-

тама, прежде всего смачиваемость и диспергируемость зерен цемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Баженов Ю.М.** Технология бетона. М.: Стройиздат. 1987. 415 с.;
Bazhenov Yu.M. Concrete technology. M.: Stroyizdat. 1987. 415 p. (in Russian).
2. Справочник по химии цемента. / Под ред. В.В. Волконского, Л.Г. Судакса. Л.: Стройиздат. 1980. 224 с.;
Handbook on concrete chemistry. / Ed. by V. Volkonskiy, L.G. Sudaks. L.: Stroyizdat. 1980. 224 p. (in Russian).
3. **Рабек Я.** Экспериментальные методы в химии полимеров. Ч.1. М.: Мир. 1983. 384 с.;
Rabek J. Experimental methods in the chemistry of polymers. Part. I. M.: Mir. 1983. 384 p. (in Russian).
4. **Ребиндер П.А.** Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.: Наука. 1978. 368 с.;
Rebinder P.A. Selected works. Surface phenomena in disperse systems. Colloid chemistry. M.: Nauka. 1978. 368 p. (in Russian).
5. **Хитрин С.В., Токарев А.А., Шехерева Е.Я., Вихлянцева А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 78 – 82;
Khitrin S.V., Tokarev A.A., Shekhereva E.Y., Vikhlyantseva A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2009. V. 52. N 5. P. 78–82 (in Russian).

Кафедра машин и аппаратов химических производств

УДК 547.979

А.С. Вашурин, Т.В. Тихомирова, Н.А. Футерман, С.Г. Пуховская, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦИЛИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: asv_87@mail.ru

Показана каталитическая активность ряда металлофталочиаанинов в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия кислородом воздуха. Установлена зависимость каталитических свойств фталоцианиновых катализаторов от природы металла и строения макроцикла.

Ключевые слова: металлофталочиаанин, гетерогенный катализ, диэтилдитиокарбамат натрия

Известно, что замещенные металлофталочиаанины обладают высокой каталитической и биохимической активностью [1-3]. Наличие протяженных периферийных заместителей в молекулах металлофталочиаанинов, а также протекание процессов донорно-акцепторного взаимодействия центрального иона металла в макроцикле с молекулами-лигандами, как правило, способствует увеличению растворимости соединений в органических растворителях и изменению их каталитических свойств. Для эффективного использования металлофталочиаанинов в качестве катализаторов в растворах необходимым условием является отсутствие стерических затруднений, например аксиально координированных молекул на центральном ионе металла во фталоцианине или образования димерных структур.

В настоящей работе изучена каталитическая активность ряда кислород- и азот- ацилированных металлофталочиаанинов (МРс (4- R - CO - C_6H_4 - $OC_{11}H_{23}$) $_4$, рис. 1) в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия (ДТК). В предыдущих работах было показано, что в органических растворителях (бензоле, хлороформе, этаноле, оксидоле, ацетоне и др.) в широком диапазоне концентраций данные фталоцианины склонны к образованию димерных структур различного типа [4-5]. Установлено, что на тип димеризации в растворах основное влияние оказывает природа растворителя, в результате чего образуются π - π димеры, димеры сэндвичевого типа и димеры, образованные за счет водородного связывания между периферийными заместителями молекулы МРс(4- R - CO - C_6H_4 - $OC_{11}H_{23}$) $_4$. Это затрудняет использова-

ние данных макрогетероциклов в качестве катализаторов в гомогенном катализе.

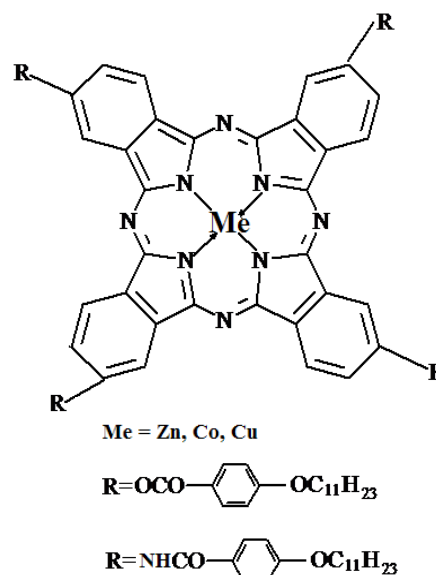
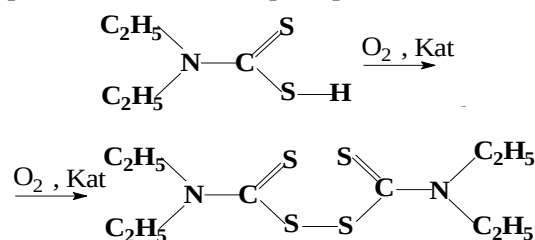


Рис. 1. Структурные схемы исследуемых МРс (4- R - CO - C_6H_4 - $OC_{11}H_{23}$) $_4$
Fig. 1. Structural schemes of MPc (4- R - CO - C_6H_4 - $OC_{11}H_{23}$) $_4$ under study

В данном исследовании соединения типа $M(4-R-CO-C_6H_4-OC_{11}H_{23})_4Pc$ использовались как гетерогенные катализаторы в реакции:



Реакцию окисления диэтилдитиокарбамата натрия (концентрация водного раствора $c = 2,7 \cdot 10^{-3} - 8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) изучали в термостатируемой ячейке при $T = 298,15 \pm 0,05$ К. Перед началом эксперимента отбирали контрольную пробу. Далее к раствору добавляли катализатор и через капилляр в ячейку начинали подавать кислород. Для подачи кислорода использовали компрессор с возможностью регулировки и контроля расхода прокачиваемого воздуха. Пропускание воздуха осуществлялось при постоянном давлении, что обеспечивало поддержание постоянства концентрации кислорода в растворе. Момент подачи воздуха принимали за начало реакции. На протяжении всего опыта через определенные промежутки времени отбирали пробы по 2 мл для определения текущей концентрации ДТК. Для спектрофотометрического определения концентрации ДТК предварительно строился калибровочный график. Готовили серию растворов из навески ДТК, так, чтобы был охвачен концентрационный диапазон ДТК каталитического эксперимента. Из каждого раствора отбиралась проба объемом 2 мл, к которой прибавлялось по 4 мл 0,2 н раствора CuSO_4 (для поддержания мольного избытка ионов Cu^{2+} и уверенности, что ДТК, присутствующий в растворе, полностью перейдет в медный комплекс), наблюдалось выпадение темно-коричневого осадка медного комплекса ДТК. Затем полученный осадок экстрагировали точным объемом хлороформа, органический слой переносили в колбу на 25 мл, а из оставшегося водного раствора проводили повторное экстрагирование комплекса. Собранный экстракт доводили до метки (25 мл) хлороформом и регистрировали ЭСП. Методика определения концентрации ДТК отработана авторами [6] на чистом ДТК и техническом продукте, содержащем 5% примесей. Она хорошо работает в широком диапазоне концентраций ДТК $10^{-2} \div 10^{-5}$ моль/л.

При условии постоянства концентраций кислорода и катализатора в растворе скорость реакции окисления ДТК описывается кинетическим уравнением первого порядка: $dc/dt = -k_{\text{эф}} \cdot c$, где c – концентрация ДТК, t – время, $k_{\text{эф}}$ – константа скорости реакции, с^{-1} .

Это подтверждается прямолинейностью графиков в координатах $\ln c - t$ (рис. 2) и постоянством констант скорости, рассчитанных по уравнению: $k_{\text{эф}} = (1/t) \ln(c_0/c)$, где c_0 – начальная концентрация ДТК, c – концентрация ДТК в текущий момент времени (t).

Обнаружено, что все изученные комплексы фталоцианинов с металлами (Co(II) , Zn(II) , Cu(II)) являются каталитически активными соединениями для исследуемой реакции. Из литературы

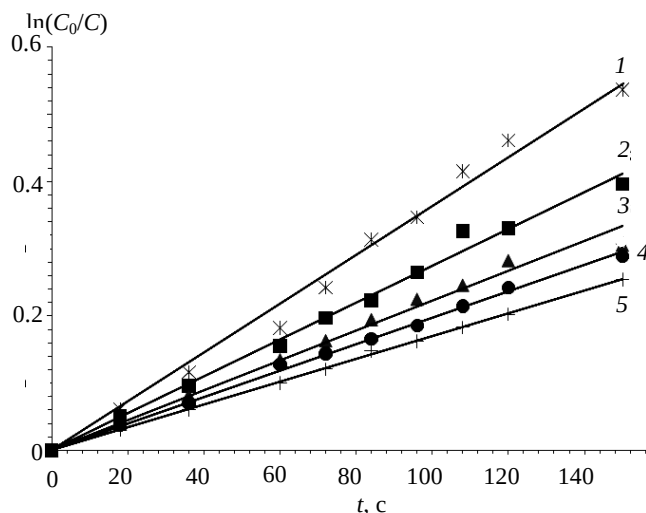


Рис. 2. Кинетические зависимости окисления ДТК (в присутствии: 1 – $\text{Co(4-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})\text{Pc}$; 2 – $\text{Zn(4-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})\text{Pc}$; 3 – $\text{Co(4-NH-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})\text{Pc}$; 4 – $\text{Zn(4-NH-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})\text{Pc}$; 5 – $\text{Cu(4-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})\text{Pc}$)

Fig. 2. Kinetic dependences of DTK oxidation (in the presence: 1 – $\text{Co(4-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})\text{Pc}$; 2 – $\text{Zn(4-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})\text{Pc}$; 3 – $\text{Co(4-NH-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})\text{Pc}$; 4 – $\text{Zn(4-NH-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})\text{Pc}$; 5 – $\text{Cu(4-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})\text{Pc}$)

известно, что высокую каталитическую активность в гомогенном катализе аналогичных реакций проявляют сульфозамещенные фталоцианины, например, для $\text{Co(SO}_3\text{Na)}_4$ $k_{\text{эф}} = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [7, 8]. Сравнение эффективных констант для кобальтовых комплексов сульфозамещенных фталоцианинов с кислород- и азот-ацилированными показало близкие значения. Полученные данные указывают на сходство механизма действия фталоцианиновых катализаторов в гомогенных и гетерогенных условиях. Нами показано, что каталитическая активность $\text{MPc(4-R-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})_4$ изменяется в ряду: $\text{Co(4-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})\text{Pc}$ ($k_{\text{эф}} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) > $\text{Zn(4-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})\text{Pc}$ ($k_{\text{эф}} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) > $\text{Co(4-NH-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})\text{Pc}$ ($k_{\text{эф}} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) > $\text{Zn(4-NH-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})_4\text{Pc}$ ($k_{\text{эф}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) > $\text{Cu(4-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{11}\text{H}_{23})_4\text{Pc}$ ($k_{\text{эф}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$). Эти данные свидетельствуют о влиянии на каталитическую активность не только центрального иона металла, но и природы периферийного заместителя, наличие О-ацилированного заместителя в молекуле металлофталоцианина приводит к большей каталитической активности по сравнению с N-ацилированными фталоцианинами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ozoemena K., Kuznetsova T. // J. Photochem. Photobiolog. A: Chem. 2001. V. 139. P. 217-224.
2. Barrera C., Zhukov I., Villagra E. // J. Electronal. Chem. 2006. V. 589. P. 212-218.
3. Tyapochkin E., Kozliak E. // J. Mol. Catal. A. 2005. V. 242. P. 1-17;

4. Вaшурин А.С., Лебедева Н.Ш., Вьюгин А.И., Тарарыкина Т.В., Майзлиш В.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 46-50;
Vashurin A.S., Lebedeva N.Sh., V'yugin A.I., Tararykina T.V., Maiyzlish V.E. // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009, V. 52. N 8. P. 46-50 (in Russian).
5. Lebedeva N.Sh., Kumeev R.S., Al'per G.A., Parfenyuk E.V., Vashurin A.S., Tararykina T.V. // J. Solution Chem. 2007. V. 36. P. 793-801;
6. Пимков И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 11-12;
Pimkov I.V. // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 6. P. 11-12 (in Russian).
7. Бородин В.Ф., Майзлиш В.Е., Фомин В.А., Мазгаров А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. Вып. 4. С. 11-12;
Borodkin V.F., Maiyzlish V.E., Fomin V.A., Mazgarov A.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1979. V. 22. N 4. P. 11-12 (in Russian).
8. Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. Успехи химии порфиринов. Т. 4. / Под. ред. О.А. Голубчикова. СПб: НИИ Химии СПбГУ. 2004. С. 327-356;
Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P. Progress in porphyrine chemistry. V. 4. / Ed. by O.A. Golubchikov Saint-Petersburg. 2004. P. 327-356 (in Russian).

НИИ макрогетероциклических соединений,
Кафедра неорганической химии, кафедра технологии тонкого органического синтеза

УДК 547.564.2

Е.В. Роот, Е.В. Гончаров, Л.А. Гончарова, А.А. Кукушкин, Г.А. Субоч

ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ ГИДРАЗИНА С β -ДИКЕТОНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПИРИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

(Сибирский государственный технологический университет)
e-mail: rootev@mail.ru

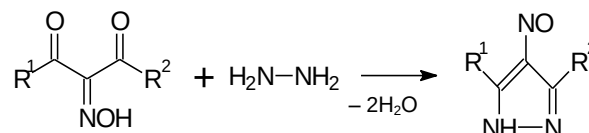
Циклоконденсацией гидразина с пиридилзамещенными изонитрозо- β -дикетонами получены соответствующие 4-нитрозопиразолы.

Ключевые слова: 4-нитрозопиразолы, β -дикарбонильные соединения, циклоконденсация, гидразингидрат, пиридил-замещенные пиразолы, масс-спектрометрия

Известно, что замещенные 4-нитрозопиразолы обладают фунгицидной активностью [1], кроме того их применяют в качестве модификаторов эластомерных композиций [2]. Замещенные пиридины давно используются как лекарственные препараты широкого назначения [3], поэтому введение пиридинового цикла в пиразольное кольцо позволит существенно увеличить область применения 4-нитрозопиразолов. Вместе с тем, 4-нитрозопиразолы, содержащие пиридиновый фрагмент, до настоящего времени не известны.

Синтез 4-нитрозопиразолов с пиридиновым заместителем прямым нитрозированием получить не удалось, несмотря на то, что реакции электрофильного замещения в пиразолах протекают легко и заместитель вводится в положение 4 [4]. Перспективным методом получения гетероциклов, содержащих нитрозогруппу, является циклоконденсация производных, в которых один из компонентов содержит гидроксиминную группу [5]. Таким синтоном может служить пиридилзамещенный изонитрозо- β -дикетон.

Нами установлено, что циклоконденсация изонитрозо- β -дикарбонильных соединений, содержащих пиридиновый фрагмент, с гидразином протекает в мягких условиях при обработке спиртового раствора соответствующего изонитрозо- β -дикетона гидразином гидратом. Таким образом нами получен целый ряд ранее не известных пиридилзамещенных нитрозопиразолов (табл. 1).



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}$

$\text{R}^2 = 2\text{-Py}, 3\text{-Py}, 4\text{-Py}$

Строение и состав полученных 4-нитрозопиразолов доказаны методами масс-спектрометрии и элементным анализом. В масс-спектрах полученных пиразолов имеются пики молекулярных ионов, соответствующие рассчитанным (m/z 188, 250). Распад молекулярных ионов, образующихся при электронном ударе, происходит одинаковым

образом. Во всех масс-спектрах впервые синтезированных соединений имеются молекулярные ионы (M^+ 105, 77, 64, 50), что косвенно свидетельствует об аналогии строения.

Таблица

3(5)-Метил(фенил)-5(3)-пиридил-4-нитрозопиразолы
Table. 3(5)-Methyl(phenyl)-5(3)-pyridyl-4-nitrozopyrazoles

Заместитель		Температура плавления, °C	Выход, %
R¹	R²		
Me	2-Рy	185—190 (разл.)	93
Me	3-Рy	205—210 (разл.)	92
Ph	3-Рy	148—150 (разл.)	81
Me	4-Рy	219—223 (разл.)	94
Ph	4-Рy	154—158 (разл.)	82

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектрометрический (ГХ/МС) анализ проводился на газожидкостном хроматографе «Agilent Technologies» фирмы «Хьюлетт-Паккард» (США) модель 6890N с масс-селективным детектором «Agilent Technologies» модель 5973 при следующих условиях: колонка кварцевая капиллярная HP-5МС (30 м × 0,25 мм., толщина слоя пленки, фазы 0,33 мкм); температура инжектора – 230°C, интерфейса детектора – 270°C; начальная и конечная температура термостата колонок – 70°C и 280°C, соответственно, температура термостата колонок изменялась со скоростью 20°C / мин; газ-носитель – гелий, объем вводимой пробы – 1 мкл. Масс-селективный детектор работал в режиме электронного удара (70 эВ) и регистрацией разделенных компонентов в экстрактах по полному ионному току. Рабочие параметры устанавливали с использованием стандартной программы автонастройки «Autotune».

β-Дикарбонильные соединения, содержащие пиридиновый фрагмент синтезированы согласно методике [6]. Нитрозирование β-дикарбонильных соединений, содержащих γ-пиридиновый фрагмент, проводили эквимольным количеством

нитрита натрия в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре. β-Дикетоны, содержащие β- и α-пиридиновый фрагменты, нитрозировали амилнитритом в хлороформе по методу Нейвилля-Пехмана [7]. Температура плавления полученных изонитрозо-β-дикарбонильных соединений соответствует литературным данным [8].

Общий способ получения пиразолов.

Соответствующий β-дикетон (0,1 моль), содержащий пиридиновый фрагмент, растворяли в 25 мл этилового спирта и при комнатной температуре по каплям добавляли 95% раствор гидразин гидрата (0,1 моль). Через 3 часа осадок зеленого цвета отфильтровали. К маточному раствору добавили воду (50 мл) и выделяли дополнительное количество пиразолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке индивидуального гранта молодых ученых ККФПН и НТД.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Freeman W.A.** Патент 786753 (1957). Великобритания. РЖХим. 1959. 65495;
Freeman W.A. UK patent 786753 (1957). RZhKhim. 1959: 65495. (in Russian)
2. **Гончаров Е.В.** // Каучук и резина. 2007. №1. С. 20-22;
Goncharov E.V. // Kauchuk i Rezina. 2007. N 1. P. 20-22 (in Russian).
3. **Березовский В.М.** Химия витаминов. М.: Химия 1973. 632 с.;
Berezovskiy V.M. Vitamin chemistry. M.: Khimia 1973. 632 p. (in Russian).
4. **Эльдерфилд Р. К.** Гетероциклические соединения. М.: Изд-во иностранной литературы. 1961. Т. 5. С. 77;
Elderfield R. C. Heterocyclic compounds. M.: Izdatelstvo inostrannoy literatury. 1961. V. 5. 77 p. (in Russian).
5. **Wolf.** // Lieb. Ann. 1902. Bd. 325. S. 129.
6. **Levine R.** // J. Am. Chem. Soc. 1951. 73. 5614-5616 p.
7. **Адамс Р.** Органические реакции. М.: Иностр. лит-ра. 1949. Т. 3. С. 167-168;
Adams R. Organic reactions. M.: Inostrannaya literatura. 1949. V. 3. 167-168 p. (in Russian).
8. **Chem. Ber.** 91. 1958. P. 1415-1426.

Кафедра органической химии и технологии органических веществ,
кафедра химической технологии пластмасс и эластомеров

XX ЕНИКОЛОПОВСКИЕ ЧТЕНИЯ СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ

Тринадцатого марта 2012 года в конференц-зале Института синтетических полимерных материалов (ИСПМ) им. Н.С. Ениколопова РАН состоялись XX Ениколоповские чтения на тему "Современные методы исследования морфологии полимеров".

Эти чтения были организованы Отделением химии и наук о материалах РАН, ИСПМ РАН, Научным Советом РАН по высокомолекулярным соединениям и Институтом химической физики (ИХФ) им. Н.Н. Семенова РАН. Более 150 ученых из 25 исследовательских центров приняли участие в работе этой конференции.

Было заслушано 4 пленарных доклада на актуальные темы. Первый доклад был представлен к.ф.-м.н. А.Л. Васильевым (НБИК центр, НИЦ «Курчатовский институт») на тему «Современные методы электронной микроскопии наноматериалов». Было показано, что современная просвечивающая электронная микроскопия в сочетании с новыми методами микроанализа позволяет регистрировать информацию о структуре и составе объектов с субангстремным разрешением (0,5 Å). В докладе были представлены результаты использования комплекса новых методов электронной микроскопии и электронной дифракции для исследования новых материалов, в том числе глинистых материалов, полимеров, наночастиц, нанотрубок и т.д.

Д.х.н., проф. А.Е. Чалых (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН) рассказал о морфологии и фазовых структурах полимерных систем. В докладе было рассмотрено применение оптических, электронно-микроскопических методов и метода рентгеновского

микроанализа для изучения морфологии и исследования фазовых структур различных полимерных систем.

Выступление к.х.н. А.И. Бузина (ИСПМ, ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова) было посвящено современным методам исследования морфологии монослоев и ультратонких макромолекулярных пленок. Были рассмотрены современные подходы изучения структуры и свойств ультратонких полимерных пленок и дендримеров, включая рентгеноструктурные, спектроскопические и калориметрические методы.

Исследование локальных механических и электрических свойств полимерных материалов и нанокомпозитов методом сканирующей зондовой микроскопии было рассмотрено в докладе к.ф.-м.н. Д.Р. Стрельцова (ИСПМ, ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова). Были представлены последние достижения в области сканирующей зондовой микроскопии при исследовании наноструктурированных материалов. На примере полисопряженных систем и нанокомпозитов на основе поли-*n*-ксилилена и серебра были показаны возможности одновременного исследования механических и электрических свойств поверхности методами PeakForce Tapping и PeakForce Tuna.

Работа конференции показала, что идеи академика Николая Сергеевича Ениколопова (он же организовал ИСПМ) находят свое дальнейшее развитие в трудах его учеников и сотрудников его института, а так же в трудах других ученых близкого и дальнего зарубежья.

Следующие XXI Ениколоповские чтения состоятся в марте 2013 года в ИСПМ.

Г.Е. Заиков, Л.А. Зимина

(Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН)
e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Бобова Т.А., Колобов А.В., Черкалин М.С., Овчинников К.Л., Рожков С.С. Сопряженное присоединение азотсодержащих гетероциклических соединений к производным малеиновой и итаконовой кислот	3
Гасанова У.А. Синтез макроциклического соединения, имеющего 36-членную полость с двумя кратными связями	5
Шарунов В.С., Чиркова Ж.В., Филимонов С.И., Абрамов И.Г., Плахтинский В.В. Синтез 1-гидрокси-1 <i>H</i> -индол-5,6-дикарбонитрилов на основе 4-метил-5-нитрофталонитрила.....	8
Чемезова К.С., Хлынова Н.М. Образование гидроксида железа на поверхности графитового электрода	12
Дегтев М.И., Дудукалов Н.В., Россихин А.А. Экстракция ионов циркония из смешанных растворов ализарином и его аминотилированными производными.....	15
Амелин В.Г., А.В. Третьяков, А.А. Ефремова Определение фуллеренов в воде, соках и шунгите методом обращенно-фазовой ВЭЖХ.....	19
Куличенко С.А., Щербина М.Г. Мицеллярная экстракция комплексов металлов с ксантовыми реагентами в фазу цетилпиридиний хлорида	23
Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Литвиненко В.Э. Термодинамика процессов комплексообразования Cd(II) с N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой в водных растворах	27
Попов И.А., Парфенюк В.И., Семейкин А.С. Влияние длины углеводородной цепи боковых заместителей на электрохимические свойства растворов тетраакис(4'-алкоксифенил)порфинов в дихлорметане.....	31
Кочнев С.В., Черкасова Т.Г. Термический анализ комплексов изотиоцианатов марганца(II), кобальта(II), никеля(II) с ϵ -капролактамом	36
Семёнов И.А., Ситников Д.Н., Романовский А.А., Ульянов Б.А. Растворимость и равновесие в бинарных смесях метанола с <i>n</i> -пентаном, <i>n</i> -гексаном и <i>n</i> -гептаном	39
Черников Д.А., Пальшин В.А., Баженов Б.Н., Сафронов А.Ю., Кашевский А.В. Гидроксиацетофеноны – новые модели при изучении электроокисления кверцетина	43
Гурбанов Г.Р. Характер взаимодействия в системе SnSbBiS ₄ -Bi ₂ S ₃	47
Дибиров Я.А., Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Беренгартен М.Г., Дибиров К.Я. Фазовые равновесия и теплоаккумулирующие материалы в системе LiCl - Li ₂ SO ₄ - CaMoO ₄	50
Чепеняк П.А., Головашин В.Л., Лазарев С.И. Электродиффузионная проницаемость ультрафильтрационных мембран в водных фосфатсодержащих растворах	52

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

Квасюк А.В., Кольцова Э.М., Санду Р.А., Бессарабов А.М. CALS-технология гибкого производства для утилизации фосфорного шлама.....	57
---	----

Лапшин Д.Н., Кунин А.В., Смирнов С.А., Ильин А.П. Адгезионные свойства огнетушащего порошка на основе аммофоса.....	62
Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. Внутренние напряжения в электролитических сплавах кобальт-никель.....	66
Вернер В.Ф., Бишимбаев В.К., Худякова Т.М. Физико-химические особенности кристаллизации в фосфорношлаковых шихтах при получении синтетического волластонита.....	68
Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В. Синтез и свойства Al-пилларированного монтмориллонита природного происхождения.....	73
Котлова Е.С., Павловская М.В., Гришин Д.Ф. Циклопентадиенильные комплексы марганца в синтезе (со)полимеров винилхлорида.....	78
Абдулова Т.М., Хайбуллин Р.Г., Латыпова Д.Р., Биглова Р.З., Докичев В.А. Синтез N-(3-гидроксипропил)- и N-(3-гидрокси-2-метилпропил)анабазинов	84
Петров А.А., Лебедев А.Е., Зайцев А.И., Капанова А.Б. Экспресс-метод оценки однородности смесей сыпучих материалов.....	88
Капанова А.Б., Никитина Ю.В., Лебедев А.Е., Петров А.А. Исследование движения пограничного слоя вязкой жидкости по лопасти центробежного распылителя	90
Лебедев А.Е., Зайцев А.И., Капанова А.Б., Шеронина И.С. Математическое описание процесса диспергирования вязких жидкостей.....	93
Митрофанов А.В., Огурцов А.В., Магницкий В.А., Мизонов В.Е., Овчинников Л.Н. Расчетно-экспериментальное исследование псевдооживления полидисперсного сыпучего материала.....	95
Якимичев П.В., Мизонов В.Е., Елин Н.Н., Зайцев В.А. Идентификация ячеечной модели контактного теплообмена и ее промышленная проверка.....	98
Падохин В.А., Кочкина Н.Е., Калабин Е.В., Кокина Н.Р., Грошев А.С. Стохастический подход к моделированию кинетики механодеструкции высокомолекулярных систем. Часть 1. Скачкообразные марковские модели кинетики механодеструкции.....	101
Сливченко Е.С., Самарский А.П., Исаев В.Н. Моделирование осцилляции кристаллизационной системы тиаминабромид – этанол – вода.....	104
Дёмин О.В., Першин В.Ф., Смолин Д.О. Интенсификация смешивания сыпучих материалов в лопастном смесителе.....	108
Голованчиков А.Б., Дулькина Н.А., Аристова Ю.В. Расчет химического реактора с диффузионной моделью структуры потоков и разными числами Пекле по реагирующим компонентам	111
Волков С.В., Рыбин С.В., Виноградов Е.И., Балмасов А.В. Влияние воды на процесс пассивации алюминия в электролитах на основе органических растворителей	115
Поляков В.С., Падохин В.А., Акулова М.В., Сырбу С.А. Улучшение прочностных свойств тяжелых бетонов химическими добавками на основе олигомеров ϵ -капролактама.....	118

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Вашурин А.С., Тихомирова Т.В., Футерман Н.А., Пуховская С.Г., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. Каталитические свойства ацилированных металлофталоцианинов.....	122
Роот Е.В., Гончаров Е.В., Гончарова Л.А., Кукушкин А.А., Субоч Г.А. Циклоконденсация гидразина с β -дикетонами, содержащими пиридиновый фрагмент	124

ХРОНИКА

XX Ениколоповские чтения. Современные методы исследования морфологии полимеров.....	126
---	-----

CONTENTS

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Bobova T.A., Kolobov A.V., Cherkalin M.S., Ovchinnikov K.L., Rozhkov S.S. Conjugate attachment of nitrogen-containing hetero cyclic compounds to derivatives of maleic and itaconic acids	3
Gasanova U.A. Synthesis of macrocyclic compound having 36-term cavity with two double bonds.....	5
Sharunov V.S., Chirkova Zh.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Plakhtinskiy V.V. Synthesis of 1-hydroxy-1 <i>H</i> -indol-5,6-dicarbonitriles based on 4-methyl-5-nitrophthalonitrile.....	8
Chemezova K.S., Khlynova N.M. Formation of iron hydroxide on graphite electrode surface	12
Degtev M.I., Dudukalov N.V., Rossikhin A.A. Extraction of zirconium ions from mixed solutions by alizarin and its aminomethylated derivatives.....	15
Amelin V.G., Tretiyakov A.V., Efremova A.A. Determination of fullerenes in water, juices and shungite by reversed-phase HPLC	19
Kulichenko S.A., Shcherbyna M.G. Micellar extraction of metal complexes with xanthene reagents into phase of cetylpyridinium chloride.....	23
Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V., Litvinenko V.E. Thermodynamics of processes of Cd^{2+} complexation with N-(carboxymethyl) aspartic acid in aqueous solutions.....	27
Popov I.A., Parfenyuk V.I., Semeiykin A.S. Influence of hydrocarbon chain length of lateral substitutes on electrochemical properties of tetrakis (4'-alkoxyphenyl) porphyrins solutions in methylene chloride.....	31
Kochnev S.V., Cherkasova T.G. Thermal analysis of complexes of manganese (II), cobalt (II), nickel (II) isothiocyanates with ϵ -caprolactam	36
Semenov I.A., Sitnikov D.N., Romanovskiy A.A., Ulianov B.A. Solubility and equilibrium in binary mixtures of methanol with <i>n</i> -pentane, <i>n</i> -hexane and <i>n</i> -heptane.....	39
Chernikov D.A., Palshin V.A., Bazhenov B.N., Safronov A.Yu., Kashevskiy A.V. Hydroxyacetophenones-new models at study of electro-oxidation of cvercetine	43
Gurbanov G.R. Interaction character in $SnSbBiS_4-Bi_2S_3$ system	47
Dibirov Ya.A., Verdiev N.N., Arbukhanova P.A., Berengarten M.G., Dibirov K.Ya. Phase equilibria and heat accumulating materials in system $LiCl - Li_2SO_4 - CaMoO_4$	50
Chepenyay P.A., Golovashin V.L., Lazarev S.I. Electrodiffusion permeability of ultrafiltration membranes in aqueous phosphate-containig solutions	52

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Kvasyuk A.V., Koltsova E.M., Sandu R.A., Bessarabov A.M. CALS-technology of flexible prodcution for phosphoric sludge utilization	57
Lapshin D.N., Kunin A.V., Smirnov S.A., Ilyin A.P. Adhesion properties of fire-extinguishing powder on base of ammophos	62
Shekhanov R.F., Gridchin S.N. Internal stresses in cobalt-nickel electroplatings	66

Verner V.F., Bishimbayev V.K., Khudyakova T.M. Physico-chemical features of crystallizations in phosphoric-slag charges at production of synthetic wollastonite.....	68
Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V. Synthesis and properties Al-pillared montmorillonite of natural origin.....	73
Kotlova E.S., Pavlovskaya M.V., Grishin D.F. Cyclopentadienyl manganese complexes in synthesis of (co)polymers of vinyl chloride	78
Abdulova T.M., Khaiybullin R.G., Latypova D.R., Biglova R.Z., Dokichev V.A. Synthesis of N-(3-hydroxy-2-methylpropyl) anabazines	84
Petrov A.A., Lebedev A.E., Zaiytsev A.I., Kapranova A.B. Rapid method for evaluating homogeneity of bulk materials mixtures.....	88
Kapranova A.B., Nikitina Yu.V., Lebedev A.E., Petrov A.A. Study of interface movement of viscous liquid along blade of centrifugal sprayer	90
Lebedev A.E., Zaiytsev A.I., Kapranova A.B., Sheronina I.S. The calculation of the process of viscous liquids flowing.....	93
Mitrofanov A.V., Ogurtzov A.V., Magnitskiy V.A., Mizonov V.E., Ovchinnikov L.N. Computational and experimental investigation of fluidization of polydispersed granular material.....	95
Yakimych P.V., Mizonov V.E., Elin N.N., Zaiytsev V.A. Identification of cell model of contact heat exchange and its industrial validation.....	98
Padokhin V.A., Kochkina N.E., Kalabin E.V., Kokina N.R., Groshev A.S. Stochastic approach to modelling kinetics of high-molecular systems destruction Part 1. Stepwise markov models of kinetics of mechanical destruction.....	101
Slivchenko E.S., Samarskiy A.P., Isaev V.N. Modeling of oscillation of crystallization system tiaminbromid - ethanol – water	104
Dyomin O.V., Pershin V.F., Smolin D.O. Intensification of mixing granulated materials in blade mixer	108
Golovanchikov A.B., Dulkina N.A., Aristova Yu.V. Calculation of chemical reactor with diffusive model of flows structure and peclet different numbers on reacting components.....	111
Volkov S.V., Rybin C.V., Vinogradov E.I., Balmasov A.V. Influence of water on aluminium passivation process in electrolyts on base of organic solvents.....	115
Polyakov V.S., Padokhin V.A., Akulova M.V., Syrbu S.A. Improving strength properties of heavy concretes with chemical additives on base of ϵ -caprolactame oligomers	118

SHORT COMMUNICATIONS

Vashurin A.S., Tikhomirova T.V., Futerman N.A., Pukhovskaya S.G., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P. Catalytic properties of acylated metallophthalocyanines	122
Root E.V., Goncharov E.V., Goncharova L.A., Kukushkin A.A., Suboch G.A. Cyclocondensation of hydrazine with β -diketones containing pyridine fragment	124

CHRONICLE

Zaikov G.E., Zimina L.A. XX Enikolopov's readings. Modern methods of polymer morphology studies	126
---	-----

А Б С Т Р А К Т С

T.A. BOBOVA, A.V. KOLOBOV, M.S. CHERKALIN, K.L. OVCHINNIKOV, S.S. ROZHKOV
CONJUGATE ATTACHMENT OF NITROGEN-CONTAINING HETERO CYCLIC COMPOUNDS
TO DERIVATIVES OF MALEIC AND ITACONIC ACIDS

New vicinal dicarboxylic acids were obtained with the Michael's reaction in which the compounds of pyridazine and phthalazine were used as nucleophilic agent whereas the derivatives of maleic and itaconic acids were used as acceptors.

Key words: phthalazine derivatives, pyridazine derivatives, succinic acid, itaconic acid, Michael's reaction

U.A. GASANOVA
SYNTHESIS OF MACROCYCLIC COMPOUND HAVING 36-TERM CAVITY
WITH TWO DOUBLE BONDS

On the base of 1,2-dibromethane, 1,4-dibrom-trans-2-butene, o-phthalic acid the synthesis of macrocyclic compound having 36-term cavity with two double bonds and ester groups was carried out.

Key words: macro cycle, crown ether, ionophore, receptor, conformation

V.S. SHARUNOV, Zh.V. CHIRKOVA, S.I. FILIMONOV, I.G. ABRAMOV, V.V. PLAKHTINSKIY
SYNTHESIS OF 1-HYDROXY-1H-INDOL-5,6-DICARBONITRILES BASED ON 4-METHYL-5-
NITROPHthalONITRILE

New 1-hydroxy-1H-indol-5,6-dicarbonitriles were synthesized on the base of 4-methyl-5-nitrophthalonitrile.

Key words: 4-methyl-5-nitrophthalonitrile, 4-R-ethenyl-5-nitrophthalonitrile, reduction cyclization, 1-hydroxy-1H-indol-5,6-dicarbonitrile

K.S. CHEMEZOVA, N.M. KHLINOVA
FORMATION OF IRON HYDROXIDE ON GRAPHITE ELECTRODE SURFACE

On voltammetry graphs of electro dissolution depositions forming on graphite electrode in solution containing ions of iron (II) the one peak of current is registered. The square under the peak of electro dissolution is linear dependent on concentration of iron ions in solution and may be used for their determination. The optimal conditions of electro deposition and electro dissolution of sediments were recommended.

Key words: voltammetry, electro deposition, electro dissolution, graphite electrode, iron ions

M.I. DEGTEV, N.V. DUDUKALOV, A.A. ROSSIKHIN
EXTRACTION OF ZIRCONIUM IONS FROM MIXED SOLUTIONS BY ALIZARIN AND
ITS AMINOMETHYLATED DERIVATIVES

Zirconium trace extraction was studied by 1,2-dioxyanthraquinone and its aminomethylated derivatives: 3-N,N-diethylaminomethylalizarin and 3-N,N-piperidylaminomethylalizarin from acetate-buffer and mixed solutions containing perchlorate-, nitrate-, chloride-, sulfate-, trichloroacetate-ions, into butanol and its mixture with chloroform (9:1). Aqueous phase pH and salting-out agent amount dependences of zirconium ions extraction were shown. Extracted complexes composition was analyzed by spectrophotometric and conductometric methods.

Key words: zirconium ion, complex, buffer solution, perchlorate-, trichloroacetate- ions, extraction, butanol, composition, complexes structure, 1,2-dioxyanthraquinone

V.G. AMELIN, A.V. TRETIYAKOV, A.A. EFREMOVA
DETERMINATION OF FULLERENES IN WATER, JUICES AND SHUNGITE
BY REVERSED-PHASE HPLC

The methods for determination of C₆₀ and C₇₀ in the water, shungite and juices in the concentration range of 0.05 - 20 mg / l were developed using the method of reversed-phase high performance liquid chromatography. The duration of the analysis is 30 - 40 minutes; the relative standard deviation of the results of the analysis does not exceed 5%.

Key words: fullerene C₆₀, C₇₀, HPLC, water and juice analysis

S.A. KULICHENKO, M.G. SHCHERBYNA
MICELLAR EXTRACTION OF METAL COMPLEXES WITH XANTHENE REAGENTS INTO
PHASE OF CETYLPYRIDINIUM CHLORIDE

Micellar extraction of xanthene reagents and their complexes with Sn (IV), Mo (VI) and W (VI) ions into modified micellar phase of cetylpyridinium chloride was studied. The suitability of the liquid cation-active phases for the pre-concentrating of the high-valence metal ions was shown. The procedure for spectrophotometric determination of molybdenum (VI) with brompyrogallol red after micellar extraction was developed. The proposed method was tested for the determination of molybdenum in tap and natural waters, and urine.

Key words: micellar extraction, cetylpyridinium chloride, pre-concentrating, molybdenum

A.I. LYTKIN, N.V. CHERNYAVSKAYA, V.E. LITVINENKO
THERMODYNAMICS OF PROCESSES OF Cd²⁺ COMPLEXATION WITH N – (CARBOXYMETHYL) ASPARTIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS

The constants and heat effects of complexation of N – (carboxymethyl) aspartic acid (H₃L) with Cd²⁺ ion at 298.15 K and ionic strength values of 0.2, 0.5 and 1.0 (KNO₃) were determined by the potentiometric and calorimetric methods. The thermodynamic characteristics of the reaction of CdL complexation in aqueous solutions were calculated. The values obtained were interpreted.

Key words: thermodynamic characteristics, stability constant, heat effects, complexon, cadmium

I.A. POPOV, V.I. PARFENYUK, A.S. SEMEYKIN
INFLUENCE OF HYDROCARBON CHAIN LENGTH OF LATERAL SUBSTITUTES
ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF TETRAKIS (4'-ALKOXYPHENYL) PORPHYRINS
SOLUTIONS IN METHYLENE CHLORIDE

The influence of the different length hydrocarbon substitutes on the capacitance of electric double layer and solution resistance of initial substances were studied for tetrakis (4'-alkoxyphenyl) porphyrin in methylene chloride. The experimental data were obtained by the electrode impedance method. It was established that the increase in hydrocarbon chain length of alkoxy-substitutes results in the decrease both in solution conductivity and in capacity maxima of electric double layer which appropriates to processes of organic ligand oxidation.

Key words: tetrakis (alkoxyphenyl) porphyrin, electrode impedance, capacitance of the electrical double layer

S.V. KOCHNEV, T.G. CHERKASOVA
THERMAL ANALYSIS OF COMPLEXES OF MANGANESE (II), COBALT (II), NICKEL (II) ISO-
THIOCYANATES WITH ε-CAPROLACTAM

The processes of thermal decomposition of new coordination compounds of [Me(КПЛ)₄ (NCS)₂] (Me=Mn (I), Co (II), Ni (III), КПЛ=ε-kaprolaktam) composition were investigated by thermo gravimetric and IR-spectroscopic methods

Key words: complex compounds, isothiocyanates, manganese, cobalt, nickel, thermolysis

I.A. SEMENOV, D.N. SITNIKOV, A.A. ROMANOVSKIY, B.A. ULIANOV
SOLUBILITY AND EQUILIBRIUM IN BINARY MIXTURES OF METHANOL WITH
n-PENTANE, n-HEXANE AND n-HEPTANE

Equilibrium compositions of phases in liquid-liquid systems consisting of binary mixtures of methanol with n-pentane, n-hexane and n-heptane are given in the paper. Binary interaction parameters of NRTL model for studied systems were calculated and its temperature dependencies were determined.

Key words: liquid-liquid equilibrium, methanol-n-pentane, methanol-n-hexane, methanol-n-heptane, NRTL model

D.A. CHERNIKOV, V.A. PALSHIN, B.N. BAZHENOV, A.Yu. SAFRONOV, A.V. KASHEVSKIY
HYDROXYACETOPHENONES-NEW MODELS AT STUDY OF ELECTRO-OXIDATION
OF CVERCETINE

Cvercetine, number of hydroxyacetophenones and number of phenols modeling some structural fragments of its molecule were studied with the method of cyclic voltammetry on graphite electrode in water-alcohol buffer solutions. The oxidation of cvarcetine molecule was shown to proceed with participation of various molecule fragments, partially, hydroxyl groups of A-ring rather than B-ring as it was declared in some fresh studies. The cvarcetin oxidation in the range of high positive potentials can proceed with participation of that molecule fragments which form the A and C-rings and are modeled with 2'-GAF, 2'4'-DGAF molecules and resorcin and fluoroglucene as well.

Key words: hydroxyacetophenones, flavonoids, electrooxidation

G.R. GURBANOV
INTERACTION CHARACTER IN $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ SYSTEM

For the first time the phase equilibrium in $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ system was investigated using a number of experimental methods of physical-chemical analysis: differential thermal one, X-ray, microstructure one, micro hardness and density determination. The state diagram of system was plotted. It was established that $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ section is quasi-binary cut of triple system $\text{SnS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$. In system under study the 7 mol% of α on the base of SnSbBiS_4 and 3 mol% of β on the base of Bi_2S_3 are formed. Coordinates of eutectic point obtained for $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ system are 30 mol% of Bi_2S_3 and 700 K.

Key words: physical-chemical analyze, phase equilibria, $\text{SnSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ system

Ya.A. DIBIROV, N.N. VERDIEV, P.A. ARBUKHAHOVA, M.G. BERENGARTEN, K.Ya. DIBIROV
PHASE EQUILIBRIA AND HEAT ACCUMULATING MATERIALS
IN SYSTEM $\text{LiCl - Li}_2\text{SO}_4\text{ - CaMoO}_4$

Differential-thermal and visual-polythermal methods of physical and chemical analysis the stable cutting triangle $\text{LiCl - Li}_2\text{SO}_4\text{ - CaMoO}_4$ of quadruple mutual system $\text{Li, Ca // Cl, SO}_4, \text{MoO}_4$ was studied. It was established that the liquidus surface of system consists of crystallization fields of initial components. The heat-physical and thermodynamic parameters of non-variant alloys of system were determined.

Key words: physical-chemical analysis, quadruple mutual system, liquidus, phase transition heat, eutectic, heat accumulator

P.A. CHEPENYAK, V.L. GOLOVASHIN, S.I. LAZAREV
ELECTRODIFFUSION PERMEABILITY OF ULTRAFILTRATION MEMBRANES IN AQUEOUS
PHOSPHATE-CONTAINING SOLUTIONS

Experimental studies on determination of the coefficient of electrodiffusion permeability of trisodium phosphate and sodium tripolyphosphate from aqueous solutions on ultra filtration membranes UAM-50P, UPM-100 and UFM-100 were carried out. It was pointed out that the increasing in concentration the electrodiffusion coefficient of permeability decreases. With increasing the current density the electrodiffusion permittivity coefficient was increased.

Key words: electrodiffusion permeability, electro ultra filtration, membrane mass transfer

A.V. KVASYUK, E.M. KOLTSOVA, R.A. SANDU, A.M. BESSARABOV
CALS-TECHNOLOGY OF FLEXIBLE PRODUCTION FOR PHOSPHORIC
SLUDGE UTILIZATION

For utilization of phosphoric sludge (one of the main waste of phosphoric industry) the information project of the flexible production for processing the phosphoric sludge to sodium and lead phosphates and to sodium hypophosphite was developed. The project was created on the base of information CALS-technologies (ISO-10303 STEP).

Key words: information technologies, CALS, flexible production, waste utilization, phosphoric sludge

D.N. LAPSHIN, A.V. KUNIN, S.A. SMIRNOV, A.P. ILYIN
ADHESION PROPERTIES OF FIRE-EXTINGUISHING POWDER ON BASE OF AMMOPHOS

To improve properties of the fire-extinguishing powder compositions on the base of ammophos, the white carbon (WC-120) and the waterproofing silicoorganic liquids (WSL 136-14) was used. It was shown that

it is possible to obtain the powders for fire extinguishing possessing the high ability to water –repellency (250-300 min) and low ability to water absorption. For this purpose it is necessary to apply the mechano-chemical activation of ammophos in meals with energy density of 21.942 kJ/(s kg) in the presence of additives of white carbon (WC-120) and waterproofing silicoorganic liquids (WSL 136-14)..

Key words: ammophos, hygroscopicity, water-repellency, moisture absorption, wettability, limiting wetting angle, wetting rate, hygroscopic point

R.F. SHEKHANOV, S.N. GRIDCHIN

INTERNAL STRESSES IN COBALT-NICKEL ELECTROPLATINGS

The possibility of obtaining cobalt and nickel electrochemical alloys with various component ratio was shown. The bath compositions and electrochemical deposition modes were developed. Internal stresses in the coatings obtained were measured.

Key words: electro deposition, electrolytes, binary alloys, internal stresses

V.F. VERNER, V.K. BISHIMBAYEV, T.M. KHUDYAKOVA

PHYSICO-CHEMICAL FEATURES OF CRYSTALLIZATIONS IN PHOSPHORIC-SLAG CHARGES AT PRODUCTION OF SYNTHETIC WOLLASTONITE

At study of processes of mineral formation in system “slag-quartz sand” it was established that under sintering the granulated phosphoric-slag charges the temperature range of 850-950°C is the most interesting. In this range the phase transformations are dominate ones. These transformations connect with the appearance and increase in amount of liquid phase forming at decomposition of akermanite and cuspidine. In this medium the correcting silica addition is solved. Also, under the next temperature increase up to 1000-1050°C the preferred crystallization of low temperature wollastonite of needlelike habitus takes place.

Key words: electrothermophosphoric slag, synthetic wollastonite, correcting additive, whitening additive, granulation, crystallization, mineral formation

M.F. BUTMAN, N.L. OVCHINNIKOV, V.V. ARBUZNIKOV, A.V. AGAFONOV

SYNTHESIS AND PROPERTIES Al-PILLARED MONTMORILLONITE OF NATURAL ORIGIN

The samples of Al-pillared montmorillonite were obtained throughout intercalation of enriched Dash-Salakhlin sky bentonit with hydroxylalumina polycations. X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy and simultaneous thermal analyses, photometry, nitrogen adsorption - desorption were used to study the structural and sorption properties of pillared materials: basal spacing $d_{001}=1.6$ nm, the BET specific surface area of $S_{BET} = 140$ m²/g, the average pore size $D_{average} = 5.5$ nm, the most probable pore size $D_{most} = 4.3$ nm, total porous volume $V_{total} = 0.19$ sm³/g.

Key words: lamellar aluminum silicates, intercalation, alumina polyhydroxocomplex, pillared montmorillonite

E.S. KOTLOVA, M.V. PAVLOVSKAYA, D.F. GRISHIN

CYCLOPENTADIENYL MANGANESE COMPLEXES IN SYNTHESIS OF (CO)POLYMERS OF VINYL CHLORIDE

The features of polymerization of vinyl chloride in the presence of cyclopentadienyl complexes of manganese of various structures were studied. The metal complexes containing olefin fragment were established to show the highest catalytic activity for the synthesis of polyvinyl chloride. The effect of halogen coinitiators on the process of polymerization of vinyl chloride was estimated, and also a block copolymerization was carried out. The molecular-weight distribution and some physical-chemical properties of the synthesized (co) polymers were investigated.

Key words: manganese cyclopentadienyl complexes, vinylchloride, radical polymerization, copolymers

T.M. ABDULOVA, R.G. KHAIBULLIN, D.R. LATYPOVA, R.Z. BIGLOVA, V.A. DOKICHEV

SYNTHESIS OF N-(3-HYDROXY-2-METHYLPROPYL) ANABAZINES

N-(3-hydroxypropyl) and N-(3-hydroxy-2- methylpropyl) anabazines were synthesized by interaction of L-anabazine and methyl esters of acrylic and methacrylic acids followed by reduction of obtained N-(2-methoxycarbonylalcy) anabazines with lithium aluminum hydride. The influence of catalyst nature and conditions of reaction proceed on yield and product composition of anabazine reaction with methylacrylate was studied.

A.A. PETROV, A.E. LEBEDEV, A.I. ZAIYTSSEV, A.B. KAPRANOVA
RAPID METHOD FOR EVALUATING HOMOGENEITY OF BULK MATERIALS MIXTURES

The rapid method for determining component concentrations of two component mixtures of bulk materials followed by determination of heterogeneity coefficient is presented on the base of analysis of sample images.

Key words: method, concentration, mixture, component, bulk material, image, distribution, gray tint, heterogeneity coefficient

A.B. KAPRANOVA, Yu.V. NIKITINA, A.E. LEBEDEV, A.A. PETROV
STUDY OF INTERFACE MOVEMENT OF VISCOUS LIQUID ALONG BLADE OF CENTRIFUGAL SPRAYER

The method of the determination of the slipping coefficient of viscous liquid along curvilinear blade at condition of its uniform flow from the chamber of centrifugal sprayer as a function of design and regime set-up's parameters was proposed. The results obtained can be used at the development of the engineering method of calculation of the centrifugal sprayer.

Key words: centrifugal sprayer, curvilinear blade, isothermal viscous liquid, slipping coefficient, deformation tensor, movement model, cylindrical coordinate system, design and regime set-up's parameters

A.E. LEBEDEV, A.I. ZAIYTSSEV, A.B. KAPRANOVA, I.S. SHERONINA
THE CALCULATION OF THE PROCESS OF VISCOUS LIQUIDS FLOWING

The mathematic description of dispersion process of viscous liquid with the pressure injector taking into account broadening of formed flow is presented on the base of stochastic approach. The differential distribution function of the number produced particles on scattering angles was obtained.

Key words: process, impact, flow, particle distribution function, diameter

A.V. MITROFANOV, A.V. OGURTZOV, V.A. MAGNITSKIY, V.E. MIZONOV, L.N. OVCHINNIKOV
COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF FLUIDIZATION OF POLYDISPERSED GRANULAR MATERIAL

A cell mathematical model of fluidization of polydispersed ensemble of particles in fluidized bed is proposed. The model describes the bed expansion and fractions concentration distribution over its height. The experimental validation of the concentration distribution was done which showed satisfactory correlation of calculated and experimental data

Key words: fluidized bed, polydispersed material, state vector, transition matrix, concentration distribution

P.V. YAKIMYCHEV, V.E. MIZONOV, N.N. ELIN, V.A. ZAIYTSSEV
IDENTIFICATION OF CELL MODEL OF CONTACT HEAT EXCHANGE AND ITS INDUSTRIAL VALIDATION

The objective of the study is to provide the proposed earlier cell model of heat and mass transfer in a contact heat exchanger with empirical correlations for calculation heat and mass transfer coefficients and aerodynamic resistance, as well as validate the data obtained on an industrial scale heat utilizer.

Key words: cell model, heat and mass transfer, condensation, aerodynamic resistance, criterial equation

V.A. PADOKHIN, N.E. KOCHKINA, E.V. KALABIN, N.R. KOKINA, A.S. GROSHEV
STOCHASTIC APPROACH TO MODELLING KINETICS OF HIGH-MOLECULAR SYSTEMS DESTRUCTION

PART 1. STEPWISE MARKOV MODELS OF KINETICS OF MECHANICAL DESTRUCTION

The stochastic Markov model of kinetics of polymer macromolecules destruction was developed and analyzed. It was found, that under certain simplifying assumptions the model leads to the well-known in physical chemistry of polymers the Tang molecular weight distribution.

Key words: destruction, mechanodestruction, polymers, mathematical modeling, stochastic Markov process, evolution, molecular-weight distribution

E.S. SLIVCHENKO, A.P. SAMARSKIY, V.N. ISAEV
MODELING OF OSCILLATION OF CRYSTALLIZATION SYSTEM
TIAMINBROMID - ETHANOL – WATER

The numerical simulation of oscillations in the crystallization system tiaminbromid - water – ethanol was carried out. The influence of operational parameters on the crystallization system stability and characteristics of the crystals obtained was analyzed.

Key words: crystallization system, complete mixing cell, crystals formation rate, crystals growth rate, supersaturation, oscillation, stability

O.V. DYOMIN, V.F. PERSHIN, D.O. SMOLIN
INTENSIFICATION OF MIXING GRANULATED MATERIALS IN BLADE MIXER

The investigation results of granulated material particles movement in blade-mixers are presented. The mixing time decrease method of granulated materials by means of particle active exchanging in radial direction, and construction of single-shaft blade mixer (for its implementation), providing mixing intensification and unloading prepared mixture without the loss of its uniformity was considered.

A.B. GOLOVANCHIKOV, N.A. DULKINA, Yu.V. ARISTOVA
CALCULATION OF CHEMICAL REACTOR WITH DIFFUSIVE MODEL OF FLOWS STRUCTURE AND PECLET DIFFERENT NUMBERS ON REACTING COMPONENTS

The diffusion influence of two different indicators on the flow structure in unit of continuous action was considered. The calculation algorithm of diffusion model for the case of simple reaction on reacting component A and B when the Peclet' numbers are different essentially was proposed.

Key words: flow structure, diffusion model, Peclet' number, mixing reactor, displacement reactor

S.V. VOLKOV, C.V. RYBIN, E.I. VINOGRADOV, A.V. BALMASOV
INFLUENCE OF WATER ON ALUMINIUM PASSIVATION PROCESS IN ELECTROLYTS
ON BASE OF ORGANIC SOLVENTS

Influence of water content in electrolyte on the base of γ -butyrolactone on processes of anode oxidation and aluminum corrosion in oxide electrolytic capacitors was investigated. It was shown that for aluminum preservation in a passive state and providing the reliable operation of high-voltage aluminium electrolytic capacitor the water content in working electrolyte should be in limits from 1.5 to 2.5 %.

Key words: aluminum, passivation, oxide layer, electrolytic capacitor

V.S. POLYAKOV, V.A. PADOKHIN, M.V. AKULOVA, S.A. SYRBU
IMPROVING STRENGTH PROPERTIES OF HEAVY CONCRETES WITH CHEMICAL ADDITIVES ON BASE OF E-CAPROLACTAME OLIGOMERS

Paper reports on the influence of chemical additives on the base of ϵ -caprolactame oligomers which improve the strength properties of concrete mixtures. The obtained compositions possess with competitive ability.

Key words: e-caprolactame oligomers, concrete mixtures, strength properties, plastisizing additives, lignosulphonates, calcium chloride, epoxy resin

A.S. VASHURIN, T.V. TIKHOMIROVA, N. A. FUTERMAN, S.G. PUKHOVSKAYA,
V.E. MAIYZLISH, G.P. SHAPOSHNIKOV
CATALYTIC PROPERTIES OF ACYLATED METALLOPHthalOCYANINES

For the first time in given article it was shown the catalytic activity a number of metallophthalocyanines in oxidation reaction of sodium diethyldithiocarbamate by oxygen of air. The dependence of the catalytic properties of phthalocyanine catalysts on the nature of the metal and the structure of the macrocycle was established.

Key words: metallophthalocyanine, heterogeneous catalyst, sodium diethyldithiocarbamate

E.V. ROOT, E.V. GONCHAROV, L.A. GONCHAROVA, A.A. KUKUSHKIN, G.A. SUBOCH
CYCLOCONDENSATION OF HYDRAZINE WITH β -DIKETONES CONTAINING PYRIDINE FRAGMENT

Appropriate 4-nitrozopyrazoles were obtained with the cyclocondensation of hydrazine and pyridyl-substituted isonitroso- β -diketones.

Key words: 4-nitroso-pyrazoles; β -dicarbonyl compounds; cyclocondensation; hydrazine hydrate; pyridyl-substituted pyrazoles; mass-spectrometry

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 ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ**: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подписной 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**

