

544.3:544.022

С.В. Душина, В.А. Шарнин, В.В. Александрийский

**НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЛЬВАТАЦИОННО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДХОДА
ДЛЯ ОПИСАНИЯ РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ**

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: dushina@isuct.ru, kax504@isuct.ru

Показано развитие сольватационно-термодинамического подхода как инструмента в интерпретации экспериментальных данных термодинамики комплексообразования по следующим позициям: 1) сольватационный вклад донорного центра лиганда и координационного места центрального иона; 2) учет равновесия образования сольватов центрального иона в выражении константы устойчивости комплексной частицы; 3) изменение термодинамической характеристики переноса растворителя в соотношении сольватационных вкладов реагентов.



Душина
Светлана Владимировна –
к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ИГХТУ
Область научных интересов: термодинамика реакций комплексообразования, структура и сольватация реагентов.
Тел.: +7(4932)30-73-46 доб. 3-28,
e-mail: dushina@isuct.ru



Шарнин
Валентин Аркадьевич –
д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии ИГХТУ,
Заслуженный деятель науки РФ, Лауреат Премии Правительства РФ в области образования, Почетный работник высшего профессионального образования РФ, академик Академии инженерных наук РФ.
Область научных интересов: термодинамика реакций комплексообразования и сольватации реагентов в различных средах.
Тел.: +7(4932) 32-95-02,
e-mail: sharn@isuct.ru



Александрийский
Виктор Вениаминович –
д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений ИГХТУ.
Область научных интересов: создание и исследование новых мезоморфных материалов с улучшенными физическими свойствами; специфические взаимодействия в растворах и жидкокристаллических супрамолекулярных системах.
Тел.: +7(4932) 41-66-93,
e-mail: nmr@isuct.ru

Ключевые слова: термодинамика, комплексообразование, сольватация, никотинамид, энталпия, энергия Гиббса

Попытки объяснять и прогнозировать влияние растворителя на состояние химического равновесия предпринимались неоднократно. Одной из распространенных была теория Борна и Бьеерума [1] о влиянии диэлектрической проницаемости на константы комплексообразования с изменением состава водно-органического растворителя. Количественные закономерности действия воды на равновесия образования ионных пар установлены Маршеллом и Квистом [2]. Эта теоретическая позиция подвергнута критике Джилкерсоном [3] и Матесоном [4]. Но Фараглиа, Россоти

[5] факту изменения концентрации воды отводили большую роль при изучении комплексообразования. Авторы [6] полагают, что для описания равновесных процессов в бинарных растворителях необходимо учитывать координацию обоих растворителей, равно как и их вытеснение из координационной сферы. Разработан метод определения числа сольватации и константы гидратации для ионов металлов, позволяющий рассчитать «специфические» («внутренние») константы устойчивости, независимо от природы растворителя.

Систематическое исследование координационных равновесий в водно-органических растворителях проведено Федоровым В.А. с коллегами [7]. Экспериментальные данные объясняются при помощи «фактора разбавления» в соответствии с уравнением

$$\lg K_i' = \lg K_i + \lg[H_2O], \quad (1)$$

на том основании, что процесс комплексообразования является реакцией замещения молекул растворителя молекулами (ионами) лиганда. Кроме того, сделан ценный вывод о том, что наряду с фактором разбавления I действуют еще два фактора: II – изменение сольватационных составляющих в ΔG_f° и III – обязательное, начиная с некоторых концентраций органического компонента, вхождение его молекул в координационную сферу.

Г.А. Крестову принадлежит заслуга в формировании целого научного направления по интерпретации экспериментальных данных по термодинамическим характеристикам координационных и протолитических равновесий в бинарных растворителях с помощью **сольватационно-термодинамического подхода**. В работе [8] этот подход применен для получения общих закономерностей в термодинамике реакций комплексообразования и сольватации реагентов. Было установлено, что изменение термодинамической характеристики переноса реакции, при варьировании состава водно-органического растворителя, находится в пределах изменения соответствующей функции переноса лиганда, взятой с обратным знаком.

Но изменения термодинамических характеристик реакций и реагентов для некоторых систем не укладываются в указанные закономерности, особенно для процессов образования комплексных ионов с пиридином и его производными. С целью анализа этой ситуации рассмотрим более детально роль растворителя в процессе комплексообразования на примере реакции комплексообразования $\text{Ag}(\text{I})$ с никотинамидом (NicNH_2) в водно-этанольном растворителе.

При сольватационно-термодинамическом подходе [8] сольватационные вклады реагентов в изменение термодинамической характеристики переноса реакции образования никотинамидного комплекса серебра (I) распределились следующим образом (рис. 1).

Из данных рис. 1 очевидно, что увеличение устойчивости координационного соединения при переходе от воды к этанолу происходит на фоне усиления сольватации лиганда, а сольватационный эффект ионов ($\Delta_{tr}G_{ML} - \Delta_{tr}G_M$) никак не коррелирует с изменением сольватационного эф-

фекта лиганда [10]. Это не соответствует закономерностям изменения термодинамических характеристик переноса реакций и сольватации реагентов при координации ионов *d*-металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типов в водно-органических растворителях [8,10].

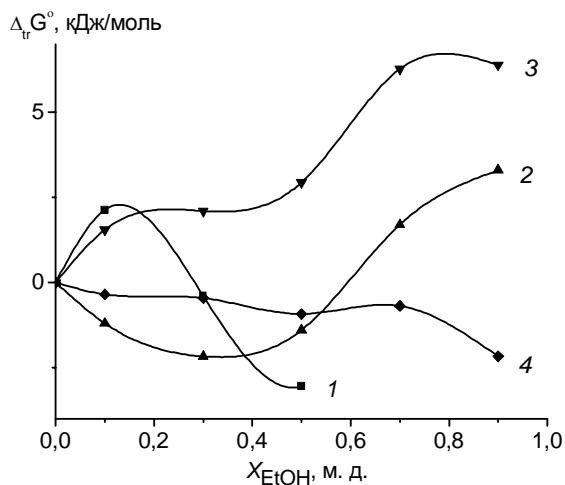


Рис. 1. Энергия Гиббса переноса лиганда (1), иона Ag^+ (2) [9], комплексной частицы (3), и реакции комплексообразования ионов Ag^+ с никотинамидом (4) в среде вода-этанол

Fig. 1. Gibbs's transfer energy of ligand (1), ion Ag^+ (2) [9] complex particle (3) and complexation reaction of Ag^+ ions with nicotinamide (4) in water-ethanol media

Надо отметить, что при традиционном сольватационном подходе к описанию роли растворителя в реакциях комплексообразования не учитывается:

1. Сольватационный вклад **донорного центра лиганда** в термодинамическую характеристику переноса реакции образования координационного соединения.

2. Изменение термодинамической характеристики переноса **координационного центра иона металла**.

3. **Конкурирующего равновесия образования сольватов** (гидратов) центрального иона в выражении константы устойчивости комплексной частицы.

4. **Изменения термодинамической характеристики переноса растворителя** в соотношении сольватационных вкладов реагентов.

УЧЕТ ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ ДОНОРНОГО ЦЕНТРА ЛИГАНДА

Особенности сольватации потенциального донорного центра лиганда – пиридинового азота (рис. 2) определяется его участием в образовании водородной связи в природы протонного растворителя.

С этих позиций становится понятным, почему в эксперименте сигналы ядер, смежных с

гетероатомом азота, смещающиеся в слабое поле (рис. 3). Этанол, по сравнению с водой, склонен к менее полярному взаимодействию, поэтому пересольватация гетероатома азота должна приводить к дезэкранированию смежных с ним ядер, что и наблюдается в эксперименте.

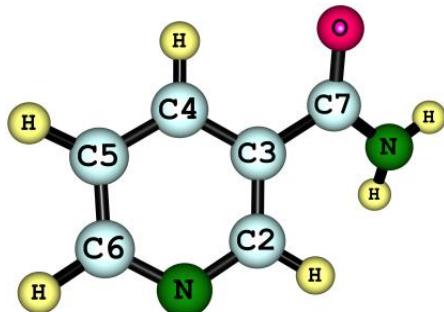


Рис. 2. Структурная формула с нумерацией Н- и С-атомов никотинамида

Fig. 2. A structural formula with numbering H- and C- nicotinamide atoms

Атомы С2 и С6 кольца (рис. 2) являются индикаторами образования и изменения силы водородной связи, которое будет наблюдаться по мере добавления спиртового компонента к воде. О сольватации гетероатома азота целесообразно судить по химическому сдвигу атома углерода С6. Атом С2 менее пригоден для такого анализа, поскольку он расположен между двумя функциональными группами, и влияние карбамидного заместителя является дополнительной причиной, осложняющей интерпретацию. Зависимость химического сдвига ядра углерода С6 от состава бинарного растворителя приведена на рис. 3.

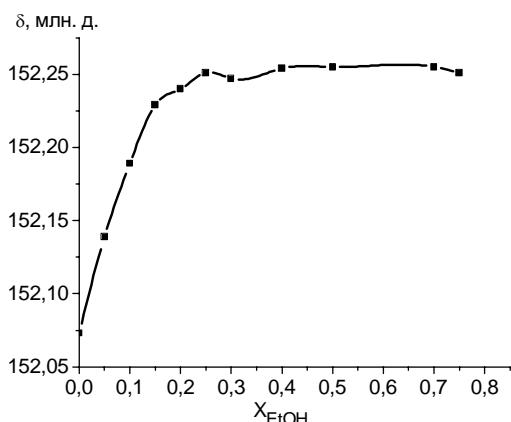
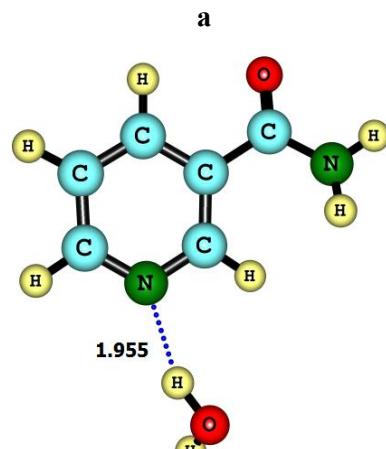


Рис. 3. Зависимость химического сдвига ядра углерода С6 от состава бинарного растворителя вода - этанол

Fig. 3. Dependence of C6 carbon nuclear chemical shift on composition of binary water - ethanol solvent

Сигнал ядра С6 (рис. 3) смещается в слабое поле примерно до $X_{\text{EtOH}} = 0,25$, а при более высокой концентрации неводного компонента

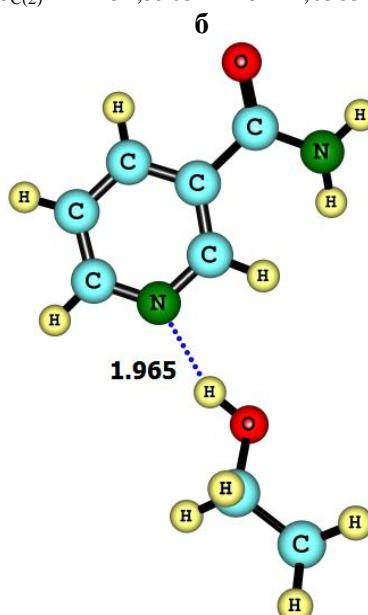
растворителя принимает постоянное значение. Это вполне может означать, что пересольватация гетероатома азота происходит до $X_{\text{EtOH}} = 0,25$ м. д.



$E = -493,625, \Delta E = -25,493292$ кДж/моль

$\delta_{\text{C}(6)}^{\text{calc}} = 157,6171 \quad \Delta\delta = -1,8$

$\delta_{\text{C}(2)}^{\text{calc}} = 152,3905 \quad \Delta\delta = -1,6583$



$E = -572,269, \Delta E = -24,2198$ кДж/моль

$\delta_{\text{C}(6)}^{\text{calc}} = 157,0428 \quad \Delta\delta = -2,3743$

$\delta_{\text{C}(2)}^{\text{calc}} = 152,1894 \quad \Delta\delta = -1,8594$

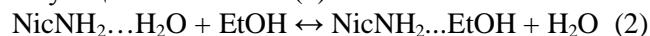
Рис. 4. Оптимизированные (RB3LYP/aug-cc-pVTZ) структуры сольватов: никотинамид-вода (а); никотинамид-этанол (1:1)(б)
Fig. 4. The optimized solvates structures (RB3LYP/aug-cc-pVTZ) nicotinamide – water (a); nicotinamide – ethanol (1:1) (b)

Реальным также представляется решение вопроса о количественных характеристиках сольватации и пересольватации гетероцикла. Гетероатом азота, обладая неподеленной электронной парой, в малой степени сопряженной с ароматической π -системой, имеет в составе первой сольватной оболочки одну молекулу растворителя. В пользу этого свидетельствуют следующие аргументы:

1. Пиридиновый азот в результате кислотно-основного взаимодействия может присоединить только один протон. Сначала кислота АН и пиридиновое основание N образуют комплекс АН...N за счет водородной связи между водородом кислоты и электронодонорным атомом азота. Процессы гидратации и сольватации пиридинового азота сопровождаются присоединением одной частицы воды и этанола соответственно.

2. Квантовохимический расчет вероятных структур водородных комплексов никотинамида в воде и в этаноле (рис. 4). С целью установления геометрических и энергетических параметров комплексов никотинамида с водой и этанолом были проведены квантовохимические расчеты методом B3LYP/aug-cc-pVTZ с использованием программы PCGAMESS/Firefly [12]. Получены оптимизированные структуры, значения полной энергии (E), энергии водородных связей (ΔE); а также химические сдвиги (GIAO) ЯМР ^{13}C , индивидуальных молекул никотинамида, воды и этанола, Н-комплексов состава 1:1 (рис. 4 а, б).

Существование межмолекулярных водородных связей приводит к формированию ассоциатов или комплексов с водородными связями. Причем процесс образования Н-комплексов (2) является равновесным и характеризуется соответствующей константой (3).



$$K_{rsv} = \frac{[\text{NicNH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NicNH}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} \quad (3)$$

Константа (3) рассчитана методом Бенези – Гильдебранда [13], который адаптирован к спектроскопии ЯМР авторами [14,15]. Основное уравнение метода имеет вид (4):

$$\frac{1}{\Delta\delta} = \frac{1}{K_{rsv}\Delta\delta_{max}[\text{EtOH}]} + \frac{1}{\Delta\delta_{max}} \quad (4)$$

Получено $\Delta\delta_{max} = -0,350 \pm 0,028$ и $K_{rsv} = 0,103 \pm 0,009$.

Метод Скатчарда [16] приспособлен к ЯМР спектроскопии Р. Фостером и К. Файфом [17,18]. Уравнение метода выглядит следующим образом:

$$\frac{\Delta\delta}{[\text{EtOH}]} = -K_{rsv}\Delta\delta + K_{rsv}\Delta\delta_{max} \quad (5)$$

Получено $\Delta\delta_{max} = -0,349 \pm 0,035$ и $K_{rsv} = 0,121 \pm 0,020$. Очевидно, что результаты расчетов по двум методам согласуются между собой.

Умножим числитель и знаменатель в уравнении 3 на равновесную концентрацию никотинамида

$$K_{rsv} = \frac{[\text{NicNH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})][\text{H}_2\text{O}][\text{NicNH}_2]}{[\text{NicNH}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{NicNH}_2]} = \frac{K_{\text{NicNH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}}{K_{\text{NicNH}_2(\text{H}_2\text{O})}} \quad (6)$$

$$\lg K_{rsv} = \lg K_{\text{NicNH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} - \lg K_{\text{NicNH}_2(\text{H}_2\text{O})} \quad (7)$$

В термодинамических характеристиках переноса это не что иное, как изменение энергии Гиббса переноса донорного центра (азагетероцикла) никотинамида из воды в водно-этанольный растворитель.

$$\Delta_{tr}G^\circ(N) = \Delta G_s^\circ(N) - \Delta G_w^\circ(N) \quad (8)$$

Зависимость изменения энергии Гиббса переноса всей молекулы никотинамида $\Delta_{tr}G(\text{NicNH}_2)$ [19] и изменения энергии Гиббса переноса только ее донорного центра $\Delta_{tr}G(N)$ от состава растворителя вода-этанол приведены на рис. 5.

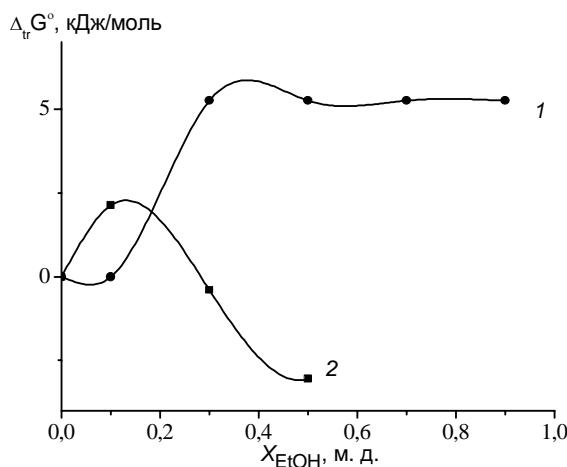


Рис. 5. Изменения энергии Гиббса переноса гетероциклического азота (1) и всей молекулы никотинамида (2) [19] из воды в растворитель вода-этанол.

Fig. 5. Heterocyclic nitrogen (1) and whole nicotinamide molecule (2) [19] Gibbs Transfer Energy Changes from water into water-ethanol solvent

Характер зависимостей $\Delta_{tr}G^\circ(N)$ и $\Delta_{tr}G^\circ(\text{NicNH}_2)$ от концентрации водно-органического растворителя практически антибатный. Изменения энергии переноса донорного центра никотинамида имеют эндогенный характер. Никотинамид лучше гидратируется, чем сольватируется спиртом. Стабилизация всей молекулы никотинамида при повышении концентрации этанола происходит не за счет сольватации гетероциклического азота. В результате, он остается более «открытым» в сольватационном отношении, поэтому «доступен» для координации ионами *d*-металлов.

В свою очередь, карбамидная группа проявляет большую склонность к образованию водородных связей с растворителем, и вероятно, вследствие этого, меньшему проявлению донорных свойств по отношению к центральному иону. Будучи значительно сольватированной (что подтверждается данными ЯМР и ИК-спектроскопии [20]), вероятно, именно она обеспечивает высокую растворимость никотинамиду и его гидрофильные свойства.

ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИЯ КООРДИНАЦИОННОГО МЕСТА ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА

Сольватное состояния Ag^+ в водно-этанольных растворителях было изучено методом протонной магнитной релаксации с использованием сигналов метиленовых протонов этанола. Времена спин-решеточной релаксации ядер водорода T_1 были измерены методом “инверсия-восстановление” [21].

В чистых воде и этаноле, а также в бинарных растворителях магнитная релаксация ядер происходит преимущественно по диполь-дипольному механизму [22]. Добавление к растворителю электролита приводит к увеличению вклада других каналов релаксации, таких как скалярное взаимодействие, спин-вращательное взаимодействие и др. [22]. Вследствие этого, времена спин-решеточной релаксации протонов этанола в бинарном растворителе и в растворе AgNO_3 будут различаться, причем величина этого различия пропорциональна количеству этанольных сольватов ионов Ag^+ . Авторы [23-25] указывают, что катионы металлов, обладающие большим зарядом и более выраженной комплексообразующей способностью, чем ион Ag^+ , достаточно слабо координируются этанолом. В состав их сольватных оболочек входит не более 1 молекулы спирта при составе растворителя вода: этанол – 1:1. Следовательно, есть основания полагать, что ион Ag^+ образует моноэтанольные сольваты.

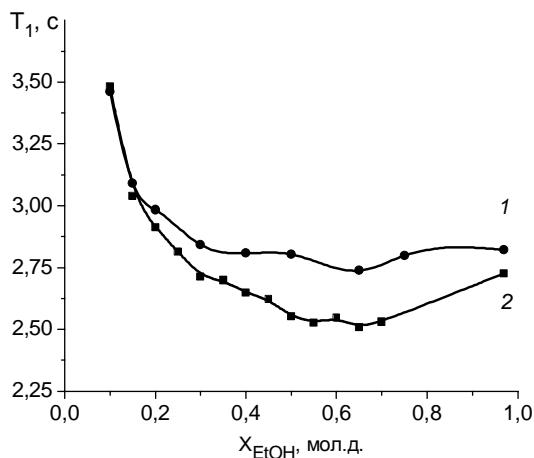


Рис. 6. Зависимость времени спин-решеточной релаксации метиленовых протонов этанола от содержания этилового спирта: 1 – в бинарном растворителе; 2 – в растворе AgNO_3
Fig. 6. Dependence of methylene protons spin-lattice relaxation time of ethanol on the ethyl alcohol content: 1-in binary solvent; 2-in AgNO_3 solution

Перенос электролита из воды в водно-этанольный растворитель, содержащий 0,15 – 0,5 м. д. органического компонента, сопровождается участием и этанола в сольватации ионов Ag^+ , а уве-

личение содержания спирта от 0,5 до 0,75 м. д. уже не приводит к существенному изменению их сольватного состояния (рис. 6). В растворах этанола концентрацией более 0,75 м. д., релаксационные кривые вновь сближаются, что свидетельствует об ослаблении взаимодействия молекул спирта с ионами Ag^+ .

Установлена граница (концентрация водно-органического растворителя) пересольватации центрального иона. Предполагается, что до $X(\text{EtOH})=0,5$ м.д. ион серебра (I) преимущественно гидратирован, а при $X(\text{EtOH}) > 0,5$ м.д. во внутренней координационной сфере иона серебра (I) присутствует молекула (или молекулы) этанола.

УЧЕТ КОНКУРИРУЮЩЕГО РАВНОВЕСИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЬВАТОВ (ГИДРАТОВ) ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА В ВЫРАЖЕНИИ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ЧАСТИЦЫ

В табл. 1 представлены значения констант устойчивости никотинамидных комплексов в водных и водно-этанольных растворителях с учетом фактора разбавления, сольвомолярности и границы пересольватации центрального иона по областям составов водно-органического растворителя. В табл. 1 использованы следующие обозначения:

- растворитель первой координационной сферы по данным времен релаксации метиленовых протонов этанола водно-спиртового раствора соли серебра (I);
- $\lg C$ – «фактор разбавления» – логарифм общей (приравненной к равновесной) концентрации растворителя;
- $\lg C^{\text{svm}}$ – «фактор сольвомолярности» – логарифм общей концентрации растворителя, выраженной как сумма числа моль воды и этанола в одном литре раствора [26];
- $\lg \beta^\circ$ – логарифм константы устойчивости комплекса серебра (I) с никотинамидом в растворителе вода – этанол по данным потенциометрического эксперимента;
- $\lg \beta^F$ – логарифм константы устойчивости комплекса серебра (I) с никотинамидом в растворителе вода – этанол, скорректированный на фактор разбавления ($\lg C$), при учете границы пересольватации иона серебра (I) в водно-этанольном растворителе;
- $\lg \beta^{\text{svm}}$ – логарифм константы устойчивости комплекса серебра (I) с никотинамидом в растворителе вода – этанол, пересчитанный на «фактор сольвомолярности».

С увеличением концентрации спирта наблюдается рост устойчивости комплекса ($\lg \beta^\circ$). Картина меняется на противоположную при учете фактора разбавления и объясняется большим

уменьшением $\lg C$ по сравнению с $\lg \beta^\circ$. Величина $\lg \beta^F$ сохраняет постоянство только при $X(\text{EtOH})=0$ и 0,1 м.д., где роль органического компонента концентрированно невелика. При $X(\text{EtOH})=0,5$ и 0,7 м.д. учтен «фактор разбавления» этанола по результатам измерения времени спин-решеточной релаксации и также получена одинаковая устойчивость комплекса серебра (I) с никотинамидом. Можно предположить, что в этих областях составов водно-этанольного растворителя действует только «фактор разбавления».

Таблица 1
Константы устойчивости никотинамидного комплекса серебра (I) в растворителе вода-этанол
Table 1. Nicotinamide - silver (I) complex stability constants in water-ethanol solvent

$X(\text{EtOH})$	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
Растворитель	H ₂ O		C ₂ H ₅ OH			
$\lg C$	1,74	1,64	1,38	1,13	1,19	1,23
$\lg C^{\text{sym}}$	1,74	1,68	1,53	1,43	1,35	1,27
$\lg \beta^\circ$	1,67 ±0,01	1,73 ±0,02	1,75 ±0,01	1,83 ±0,01	1,79 ±0,01	2,05 ±0,01
$\lg \beta^F$	3,41	3,37	3,13	2,96	2,98	3,28
$\lg \beta^{\text{sym}}$	3,41	3,41	3,28	3,16	3,14	3,32

Логарифм сольвомолярности [26], используемый в качестве «фактора разбавления», также является брутто-, но, вероятно, более чувствительной причиной изменения константы устойчивости ($\lg \beta^{\text{sym}}$) и соответственно – энергии Гиббса переноса реакции. Причем он дает более сглаженную зависимость от соответствующего фактора разбавления $\lg C^{\text{sym}}$, практически линейную, за исключением самой высококонцентрированной по этанолу области. Но, в свою очередь, этот параметр ($\lg C^{\text{sym}}$) не может учитывать результаты эксперимента по границе пересольватации центрального иона.

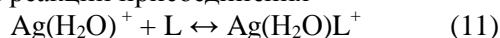
Анализ данных по константам устойчивости (табл. 1) комплексообразования никотинамида с ионом серебра (I) показывает, что при учете «фактора разбавления» константы зависят от концентрации водно-этанольного растворителя, то есть среди многообразия причин, определяющих устойчивость комплексной частицы, главной роли «фактора разбавления» не наблюдается. Но отмечается равенство $\lg \beta^F$ лишь в некоторых областях составов растворителя вода-этанол.

В соответствии с этим, рассматривая координационное равновесие как реакцию замещения молекулы растворителя во внутренней координационной сфере центрального иона на лиганд, для реакции образования никотинамидного комплекса серебра (I), имеем:

$\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+ + \text{L} \leftrightarrow \text{AgL}(\text{H}_2\text{O})^+ + \text{H}_2\text{O}$, (9)
запишем общую (common) константу этого равновесия

$$\beta_{\text{com}} = \frac{[\text{AgL}(\text{H}_2\text{O})^+] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+] [\text{L}]} \quad (10)$$

Для реакции присоединения



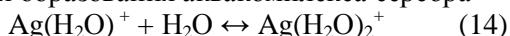
константа равновесия равна

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})\text{L}^+]}{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+] [\text{L}]} \quad (12)$$

Выразим равновесную концентрацию комплексной частицы

$$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})\text{L}^+] = \beta_1 [\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})^+] [\text{L}] \quad (13)$$

Для образования аквакомплекса серебра



ступенчатая константа будет равна:

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+]}{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})^+] [\text{H}_2\text{O}]} \quad ,$$

$$\text{Откуда } [\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+] = \beta_2 [\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})^+] [\text{H}_2\text{O}] \quad (15)$$

Подстановка концентраций $[\text{AgL}(\text{H}_2\text{O})^+]$ и $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+]$ в выражение для β_{com} дает:

$$\beta_{\text{com}} = \beta_1 / \beta_2 \quad , \quad (16)$$

где β_2 – ступенчатая константа образования аквакомплекса серебра $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ (при расчетах ее значение взято по данным работы [27]).

Очевидно, что значения констант устойчивости никотинамидного комплекса серебра, при учете процесса образования аквакомплексов серебра (I) $\lg \beta_{\text{com}}$ (табл. 2), будут тем больше отличаться от $\lg \beta^\circ$, чем выше устойчивость аква- или сольватокомплекса металла.

Таблица 2
Константы реакции замещения молекулы растворителя никотинамидом во внутренней сфере иона серебра (I)

$X(\text{EtOH})$	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
Растворитель	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH
$\lg \beta_{\text{com}}$	1,52	1,58	1,60	1,83	1,79	2,05

Величина $\Delta_{\text{tr}}G_r$ образования комплекса серебра (I) (рис. 7) с никотинамидом рассчитана для реакции замещения молекулы растворителя на молекулу лиганда в первой координационной сфере центрального иона. Располагая данными по термодинамическим характеристикам переноса реакции и лиганда, можно рассчитать изменение энергии Гиббса переноса координационного центра иона металла. Предполагаем, что изменение

термодинамической характеристики переноса реакции комплексообразования можно рассматривать как эффект десольватации донорного атома лиганда и занимаемого им координационного места в сольватной оболочке металла [28-29] (рис. 7).

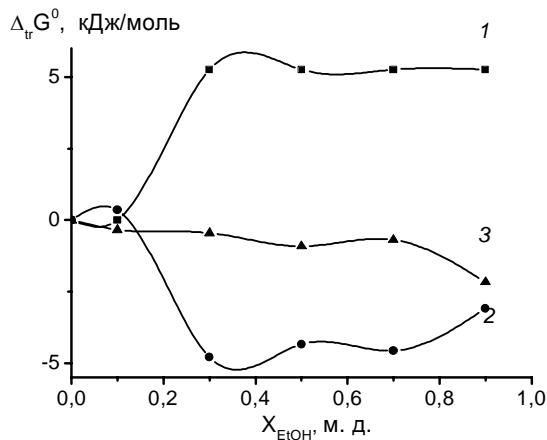


Рис. 7. Изменения энергии Гиббса переноса донорного центра лиганда (1), координационного места иона Ag^+ (2) и реакции комплексообразования ионов Ag^+ с NicNH_2 в среде вода-этанол (3)

Fig. 7. The ligand donor center (1), the ion Ag^+ coordination center (2) and Ag^+ with NicNH_2 complexation reaction (3) Gibbs Transfer Energy Changes in water-ethanol media

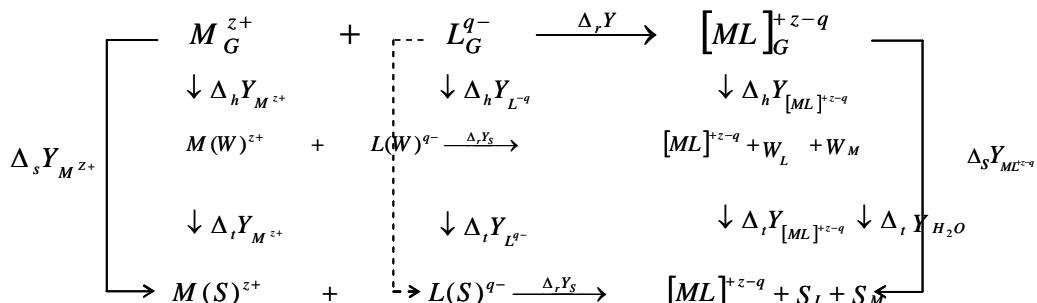


Рис. 8. Термодинамический цикл реакции комплексообразования в газовой фазе (G), в воде (W) и в растворителе (S) с учетом непосредственного участия растворителя (S) в координационном равновесии

Fig. 8. Thermodynamic cycle of complexation reaction in gas phase (G), in water (W) and in solvent (S) taking into account the direct solvent participation in coordination equilibrium

Для расчета энタルпийных характеристик гидратации, переноса или сольватации, соответственно, можно использовать следующее уравнение:

$$\Delta_r H_r^0 = \Delta_r H^0[\text{ML}] + \Delta_r H^0(\text{S}) - \Delta_r H^0(\text{M}) - \Delta_r H^0(\text{L}) \quad (17)$$

На основании полученных экспериментальных данных имеется возможность учета энталпийной характеристики переноса растворителя на примере системы никотинамид – серебро (I) – водно-этанольный растворитель.

Рассматривая равновесия комплексообразования с позиции замещения молекулы растворителя на молекулу лиганда в координационной сфере металла, в случае без учета зарядов, для монодентатного лиганда имеем

Если сравнить рис. 1 и 7, то можно отметить, что значение энергии Гиббса переноса **донорного центра лиганда** меняет причинную картину протекания координационного равновесия. В последнем случае процессу образования никотинамидного комплекса серебра в водно-этанольном растворителе способствует десольватация гетероциклического азота. Это соответствует общим закономерностям изменения термодинамических характеристик реакций и сольватационных вкладов реагентов для аминных и карбоксилатных комплексов [8, 10].

ВКЛАД ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕНОСА РАСТВОРИТЕЛЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ ХАРАКТЕРИСТИКУ ПЕРЕНОСА РЕАКЦИИ

Растворитель является не только средой, но и равноправным участником химической реакции. Освобождая координационное место центрального иона, молекула растворителя взаимодействует с компонентами водно-органической системы. На рис. 8 представлен термодинамический цикл. Он уточнен в связи с увеличением числа участников, принимающих участие в круговом процессе, состава внутренней координационной сферы иона металла, сольватной оболочки лиганда и комплексной частицы.

$$\text{MS}_n + \text{L} \leftrightarrow \text{MLS}_{n-1} + \text{S}, \quad (18)$$

где n – координационное число металла.

В водно-органических растворителях ситуация осложняется тем, что с изменением состава растворителя происходит пересольватация центрального иона с образованием сольватов разного состава, в том числе и смешанного типа $[\text{MS}_n(\text{H}_2\text{O})_m]$. Разумно предположить, что до концентрации этанола $X_{\text{EtOH}} = 0,5$ м.д. ион Ag^+ будет, в основном, дегидратироваться при координации никотинамида. После этой границы центральный ион будет преимущественно освобождаться от молекулы этанола, вступая во взаимодействие с лигандром.

Необходимо учитывать также факт образования комплексов водородной связи растворителя (H_2O или S) донорным центром – гетероциклическим азотом, его десольватации при координации центральным ионом (Ag^+); освобождения молекулы растворителя и взаимодействия ее с общим объемом растворителя. Уравнение для монодентатного лиганда будет выглядеть следующим образом:



На базе ЯМР-исследований получена информация о границе пересольватации донорного центра никотинамида ($X_{\text{EtOH}} = 0,3$ м.д.).

Зная тепловые эффекты смешения воды и этанола с водно-этанольными растворителями в широкой области составов (табл. 3), для оценки роли растворителя следует рассчитать изменение энталпии переноса комплексной частицы, с учетом энталпийной характеристики переноса растворителя. Вклад энталпии взаимодействия молекул растворителя из внутренней координационной сферы металла с общим объемом растворителя заметен лишь при $X(\text{EtOH})=0,3$ м.д. Это значение превышает погрешность определения величины изменения энталпии переноса реакции образования никотинамидного комплекса серебра (I) [19]. Тот же эффект при диссоциации Н-комплекса никотинамида с молекулой растворителя незначительно изменяет энталпию переноса комплексной частицы.

Таблица 3
Энталпия смешения воды и этанола с водно-этанольными растворителями
Table 3. The mixing enthalpy of water and ethanol with water-ethanol solvent

X_{EtOH} , м. д.	0,1	0,3	0,5	0,75	0,91	
$\Delta H_{\text{mix}}(\text{H}_2\text{O}) \pm 0,03$, кДж/моль	-0,40	-1,14	-1,01	-0,67	-0,93	
X_{EtOH} , м. д.	0	0,1	0,3	0,5	0,70	0,90
$\Delta H_{\text{mix}}(\text{EtOH}) \pm 0,03$, кДж/моль	-10,29	-3,43	0,32	0,17	-0,03	-0,01

На рис. 9 представлены вклады всех реагентов, в том числе и растворителя, в изменение энталпийной характеристики переноса реакции образования никотинамидного комплекса серебра(I). Причем ни один из них не является определяющим. Показано, что термодинамическая характеристика переноса растворителя становится «равноправной причиной» вместе с $\Delta_t Y^\circ(\text{ML})$, $\Delta_t Y^\circ(\text{L})$ и $\Delta_t Y^\circ(\text{M})$ при анализе того или иного протекания реакции в водно-органическом растворителе.

В случае реакции образования никотинамидного комплекса серебра (I) вклад энталпий-

ной характеристики переноса растворителя оказался небольшим. Но это не значит, что эта ситуация будет распространяться и на остальные растворители и системы. Ожидать более значительного влияния молекул водно-органического растворителя при дегидратации (десольватации) лиганда и центрального иона можно в случае полидентатных лигандов (большой вклад специфической сольватации) и ионов металлов с высокими гидратными числами, но с низкой константой устойчивости аква- или гидроксокомплексов. Также в случае высоких значений тепловых эффектов взаимодействия каждого компонента бинарного растворителя (например, H_2O и ДМСО) с их смесью ($\text{H}_2\text{O}+\text{DMCO}$).

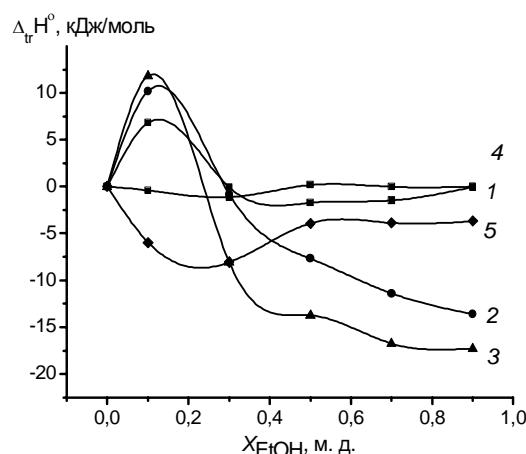


Рис. 9. Энталпийные функции переноса лиганда (1), центрального иона (2), комплексной частицы (3), растворителя (4) и реакции образования никотинамидного комплекса Ag^+ (5) в среде вода - этанол

Fig. 9. Transfer Enthalpy functions of ligand (1), central ion (2), complex particle (3), solvent (4), and the nicotinamide - copper complexation reaction (5) in the water - ethanol medium

КООРДИНАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ МЕДЬ(II) – НИКОТИНАМИД – ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

Распределение сольватационных вкладов в соответствии с положениями сольватационно-термодинамического подхода выглядит следующим образом (рис. 10). Для расчета энергии Гиббса переноса координационного центра иона меди (II) использованы результаты работы [23] по устойчивости смешанных аква- и спиртовых сольватов Cu^{2+} . Рис. 10 и сольватационно-термодинамический подход показывают ослабление сольватации иона меди (II) в водно-спиртовых растворах по сравнению с водой. Наблюдается стабилизация лиганда и дестабилизация комплексной частицы, в итоге, не способствующие протеканию реакции комплексообразования.

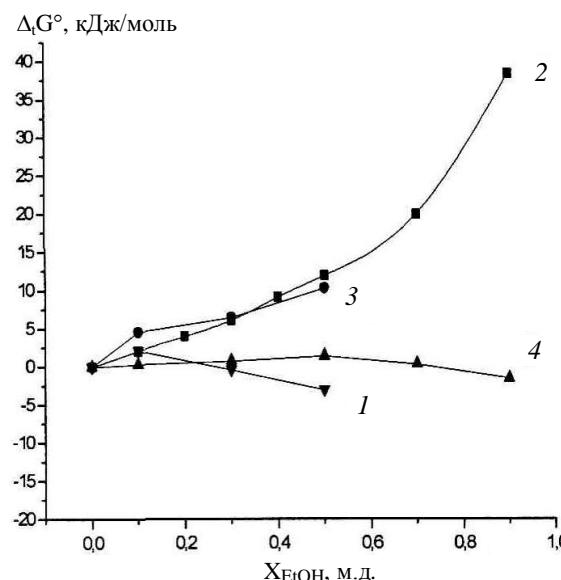


Рис. 10. Зависимости $\Delta_r G^\circ$ реакции образования никотинамидного комплекса Cu^{2+} (4), никотинамида (1), иона Cu^{2+} (2) [30] и комплексной частицы (3) от состава растворителя вода-этанол

Fig. 10. $\Delta_r G$ dependences of nicotinamide - copper (II) complexation reaction (4), ligand (1), central ion (2), complex particle (3) on composition of water-ethanol solvent [30]

Новые возможности сольватационного подхода (рис. 11) указывают иные причины протекания реакции замещения молекулы растворителя на лиганд в координационной сфере центрального иона. Протеканию процесса способствует десольватация гетероциклического азота в водно-этанольном растворителе. Некоторое увеличение $\Delta_{tr} G_r$ ($X_{\text{EtOH}}=0,1-0,3$ м.д.) связано с усилением сольватации координационного центра иона Cu^{2+} в водно-этанольном растворителе.

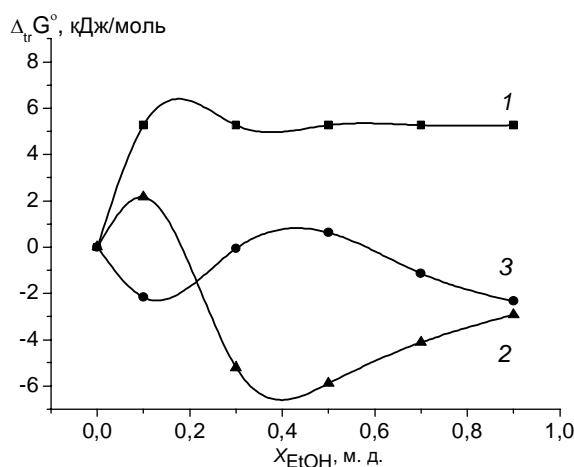


Рис. 11. Энергии Гиббса пересольватации донорного центра лиганда (1), координационного места иона Cu^{2+} (2), и реакции образования никотинамидного комплекса меди (3)

Fig. 11. Donor center of ligand (1), ion Cu^{2+} coordination center (2), and reaction of cuprum nicotiamide complex formation (3) resolution Gibbs's energy

КООРДИНАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ Fe^{3+} – НИКОТИНАМИД – ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

С точки зрения сольватационно-термодинамического подхода, снижению устойчивости никотинамидного комплекса железа (III) в водных растворах этанола способствует стабилизация лиганда и дестабилизация комплексной частицы (рис. 12). В соответствии с новыми возможностями данную систему можно конкретизировать только по донорному центру лиганда. Показано (рис. 13), что только уменьшения сольватации никотинамида в водно-спиртовом растворителе недостаточно для увеличения устойчивости комплексного иона FeNicNH_2^{3+} в водно-этанольном растворителе.

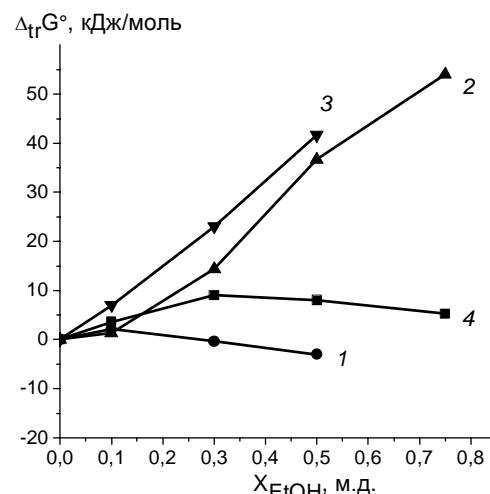


Рис. 12. Изменения энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования (4), никотинамида (1), иона Fe^{3+} (2), и комплексного иона (3) из воды в водно-этанольный растворитель

Fig. 12. Transfer Gibbs energy changes of nicotiamide (1), ion Fe^{3+} (2), complex ion (3) complexation reaction (4) from water into water-ethanol solvent

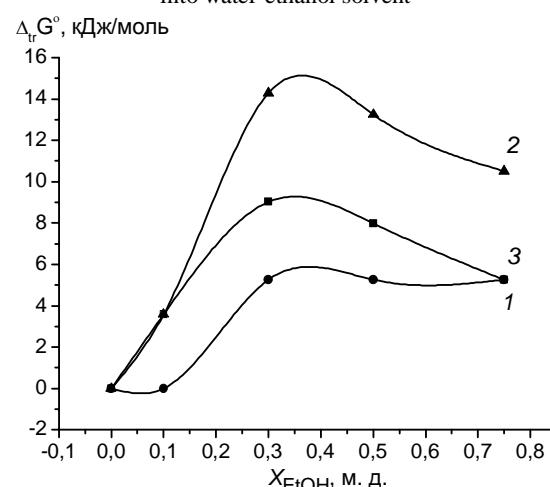


Рис. 13. Изменения энергии Гиббса переноса донорного центра лиганда (1), ионной составляющей $\Delta_{tr} G^\circ(\text{FeNicNH}_2^{3+}) - \Delta_{tr} G^\circ(\text{Fe}^{3+})$ (2), и реакции комплексообразования (3)

Fig. 13. Transfer Gibbs energy changes of donor ligand center (1), ion component $\Delta_{tr} G^\circ(\text{FeNicNH}_2^{3+}) - \Delta_{tr} G^\circ(\text{Fe}^{3+})$ (2), and complexation reaction (3)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bjerrum N.Z.** // Anorg. Allgem. Chem. 1920. V. 109. P. 275.
2. **Marshall W.L., Quist A.S.** // Proc. Natl. Acad. Sci. 1967. V. 58. P. 901.
3. **Gilkerson W.R.** // J. Phys.Chem. 1970. V.74. P. 746.
4. **Matheson R.A.** // J. Phys.Chem. 1969. V. 73. P. 3635. P. 488.
5. **Faraglia G., Rossotti F.G.C., Rossotti H.S.** // Inorg. Chim. Acta. 1970. V. 4. P. 488.
6. **Van Uitert C.E., Spicer L.D., Van Uitert L.G.** // J. Phys.Chem. 1977. V. 81. P. 40.
7. **Федоров В.А.** Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах электролитов. Дис. д.х.н. Иваново: ИХНР. 1990. 531 с.;
Fedorov V.A. Media effects and complexation processes in electrolyts solutions. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ICNS. 1990. 531 p. (in Russian).
8. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука. 1988. Гл. 6. С. 172;
Achievements and problems of solvation theory. Structure - thermodynamic aspects / Ed. by A.M. Kutepov. M.: Nauka. 1988. Ch. 6. P. 172 (in Russian).
9. **Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.** // Chem. Rev. 2000. V. 100. N 3. P. 819–852.
10. **Шарнин В.А.** Термодинамика реакций комплексообразования аминных и карбоксилатных комплексов в водно-органических растворителях. Дис. д.х.н. Иваново: ИГХТА. 1996. 316 с.;
Sharnin V.A. Thermodynamics of an amine and carboxilate complexation reactions in water- organic solvents. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISACT. 1996. 316 p. (in Russian).
11. **Ионин Б.И., Ершов Б.А., Колыцов А.И.** ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия. 1983. 272 с.;
Ionin B.I., Ershov B.A., Koltsov A.I. NMR - spectroscopy in organic chemistry. L.: Khimiya. 1983. 272 p. (in Russian).
12. **Granovsky A.A.** Firefly version 7.1.G. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.htm>.
13. **Benesi H.A., Hildebrand J.H.** // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 2703-2707.
14. **Mathur R., Becker E.D., Bradley R.B., Li N.C.** // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2190-2194.
15. **Hanna M.W., Ashbaugh A.L.** // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 811-816.
16. **Scatchard G.** // Ann. of the New York Academy of Sciences. 1949. V. 51. P. 660-672.
17. **Foster R., Fyfe C.A.** // J. Chem. Soc. Faraday Transactions. 1965. V. 61. P. 1626-1631.
18. **Foster R., Fyfe C.A.** // Chemical Communications. London. 1965. P. 642.
19. **Sharnin V.A., Dushina S.V., Zevakin M.A., Guschina A.S.** // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 437-442.
20. **Гамов Г.А., Душина С.В., Александрийский В.В., Шарнин В.А., Коифман О.И.** // Изв. Академии Наук. Серия химическая. 2012. № 3. С. 510-517;
Gamov G.A., Dushina S.V., Aleksandriyskiy V.V., Sharnin V.A., Koifman O.I. // Izv. Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya. 2012. N 3. P. 510-517 (in Russian).
21. **Bakhmutov V.I.** Practical NMR relaxation for chemists. New York.: John Wiley & Sons. 2004. 202 p.
22. **Чижик В.И.** Ядерная магнитная релаксация. Л.: Изд. Ленингр. ун-та. 1991. 256 с.;
Chizhik V.I. Nuclear magnetic relaxation. L.: Leningrad University. 1991. 256 p. (in Russian).
23. **Сальников Ю.И., Боос Г.А., Гибадуллина Х.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. Вып. 5. С. 20–24;
Salnikov Yu.I., Boos G.A., Gibadullina Kh.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1991. V. 34. N 5. P. 20-24 (in Russian).
24. **Матвеев В.В.** // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 1. С. 220–221;
Matveev V.V. // Zhurn. Phys. Khimii. 1976. V. 50. N 1. P. 220–221 (in Russian).
25. **Крестов Г.А.** Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1973. 304 с.;
Krestov G.A. Thermodynamics of ion processes in solutions. L.: Khimiya. 1973. 304 p. (in Russian).
26. **Benoit R., Lam S.** // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 7385.
27. **Афанасьев В.Н., Гречин А.Г.** // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 465-469;
Afanasiev V.N., Grechin A.G. // Zhurn. Phys. Khimii. 1999. V. 73. N 3. P. 465 –469 (in Russian).
28. **Леденков С.Ф., Шарнин В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 12–18;
Ledenkov C.F., Sharnin V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 2. P.12-18 (in Russian).
29. **Lewandowski A.** // Electrocim. Acta. 1984. V. 29. N 4. P. 547-550.

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра общей химической технологии,
кафедра аналитической химии,
кафедра химии и технологий высокомолекулярных соединений

УДК 547.852.2

М.С. Черкалин, Т.А. Бобова, А.В. Колобов

СУЛЬФОНИЛХЛОРИДЫ АРИЛПИРИДАЗИНОНОВ И СУЛЬФОНИЛАМИДЫ НА ИХ ОСНОВЕ

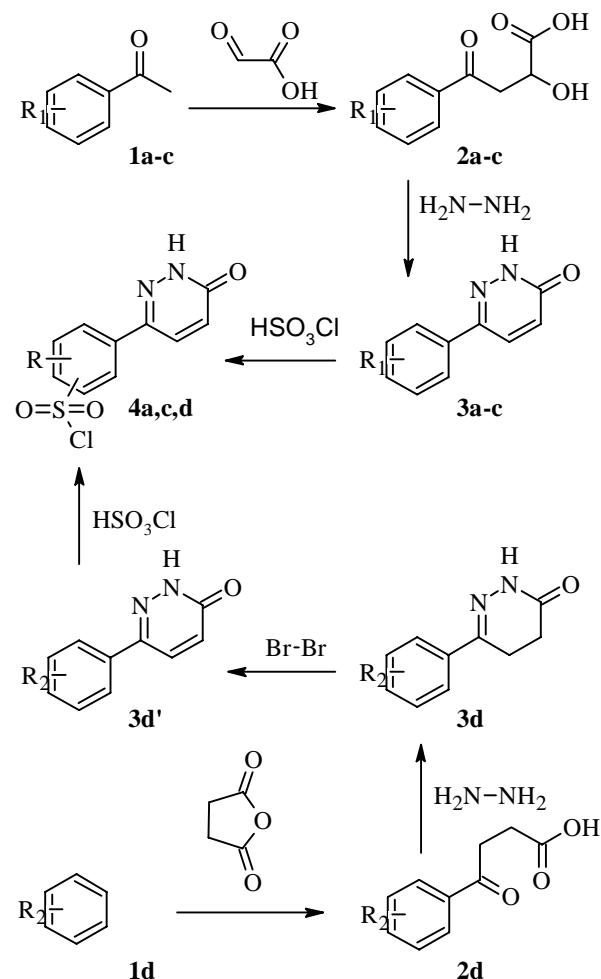
(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: cherkalinms@ystu.ru*Синтезированы новые сульфонилхлориды, содержащие пиридиноновый фрагмент и сульфониламиды на их основе.***Ключевые слова:** альдольная конденсация, ацилирование по Фриделю – Крафтсу, пиридинон, сульфохлорирование

Сульфаниламидная группа является известным формакофорным фрагментом, встречающимся в широком круге лекарственных препаратов различной биологической активности.

Целью нашей работы являлась разработка методик синтеза ранее неописанных сульфонилхлоридов, содержащих пиридиноновый фрагмент, а так же сульфаниламидов на их основе. Общий путь синтеза представлен на схеме 1.

Как отмечалось в нашей более ранней работе [1], удобным способом синтеза 4-оксокарбоновых кислот служит ацилирование аренов по Фриделю – Крафтсу. В случае использования ангидридов вицинальных дикарбоновых кислот, реакция протекает селективно в *пара*-положении к заместителю. Это подтверждается полученными ^1H ЯМР спектрами синтезированных нами соединений. Ограничением метода является низкая реакционная способность субстратов, содержащих электроноакцепторные заместители. Кроме того, некоторые заместители проявляют ориентирующее влияние, препятствующее ацилированию в нужное положение. Более удобным в этом случае является синтез 4-оксокарбоновых кислот из ацетофенонов по реакции альдольной конденсации с глиоксалевой кислотой. Для получения целевых сульфонилхлоридов нами были синтезированы 6-(2-гидроксифенил)пиридин-3(2Н)-он (**3a**), 2-(6-оксо-1,6-дигидропиридин-3-ил)фенил ацетат (**3b**), 6-(4-фторфенил)пиридин-3(2Н)-он (**3c**) и 6-(4-бромфенил)пиридин-3(2Н)-он (**3d'**).

Соединение **3d'** получали ацилированием бромбензола **1d** с последующей обработкой полученного **2d** гидразин-гидратом и ароматизацией 6-(4-бромфенил)-4,5-дигидропиридин-3(2Н)-она (**3d**) под действием брома.

 $\text{R}_1 = 2\text{-OH}, 2\text{-OCOCH}_3, 4\text{-F};$ $\text{R}_2 = 4\text{-Br}.$ Схема 1
Scheme 1

Соединения **3а-с** были получены по схеме, включающей альдольную конденсацию с глиоксалевой кислотой и последующую обработку реакционной массы гидразином-гидратом.

Для синтеза сульфонилхлоридов соединения **3а-с** и **3d'** прибавляли к избытку хлорсульфоновой кислоты (ХСК). Для увеличения выхода целевых продуктов реакцию проводили при варьировании соотношения исходных реагентов, температуры и времени. В таблице представлены условия реакций и выход целевых сульфонилхлоридов. Несмотря на обратимость превращения сульфокислоты в сульфонилхлорид, при использовании 4-5 кратного избытка хлорсульфоновой кислоты удается избежать протекания обратной реакции [2]. Так же, в случае субстратов **3а,с** и **d'** нами не наблюдалось присоединения более одной сульфонилхлоридной группы. Это может быть связано с тем что продукт моно-сульфохлорирования менее активен в реакции с хлорсульфоновой кислотой.

Таблица
Выбор условий сульфохлорирования
Table. Selection of sulfochlorination conditions

Номер субстрата	Мольное соотношение ХСК:субстрат	T, °C	Время, мин	Выход, %
3а	6:1	25	90	30
			150	65
		75	90	35
			150	40
3с	6:1	80	150	15
			210	22
		110	150	30
			210	53
		140	150	50
			210	70
3d'	11:1	110	90	15
			150	30
		140	90	75
			150	93

В таблице указаны молярные соотношения хлорсульфоновой кислоты и субстратов, при которых был получен наибольший выход. Дальнейшее увеличение этого значения во всех случаях не приводило к увеличению выхода целевых сульфонилхлоридов.

Выделить продукт сульфохлорирования **3b** не удалось. Согласно данным ¹Н ЯМР основным продуктом реакции являлся 4-гидрокси-3-(6-оксо-1,6-дигидропиридин-3-ил)бензсульфонилхлорид (**4a**). По-видимому, ацильная защита подвергается гидролизу в процессе выделения.

Лучшие результаты сульфохлорирования **3а** были получены при прибавлении субстрата при

0–5 °C к 6-кратному избытку хлорсульфоновой кислоты с последующим нагреванием реакционной массы при 25°C в течение 2,5 ч. Увеличение температуры привело к снижению выхода **4a**. Снижение выхода при увеличении температуры в случае сульфохлорирования **3а** возможно связано с протеканием побочной реакции между сульфонилхлоридной группой одной молекулы и гидроксильной группой другой молекулы. Гидролиз данного продукта ведет к образованию водорасстворимой сульфокислоты, которая теряется в процессе выделения. Повышение температуры может приводить к увеличению доли таких реакций и снижению выхода целевого сульфонилхлорида.

Как видно из таблицы, в случае 6-(4-фторфенил)пиридин-3(2H)-она (**3с**) лучшие результаты были получены при прибавлении субстрата к 6-кратному избытку хлорсульфоновой кислоты при 20–25 °C, с последующим выдерживанием реакционной массы при 140°C в течение 3,5 ч.

При сульфохлорировании 6-(4-бромфенил)пиридин-3(2H)-она (**3d'**) наибольший выход был получен при проведении реакции с 11-кратным избытком хлорсульфоновой кислоты при 140 °C в течение 2,5 ч.

Для выделения полученных соединений реакционную массу небольшими порциями добавляли в ацетон, затем полученный раствор выливали в воду. Такой подход позволяет увеличить выход целевого продукта за счет снижения теплового эффекта, наблюдаемого при выделении реакционной массы на лед.

Сульфониламидные производные получали по схеме 2 [3].

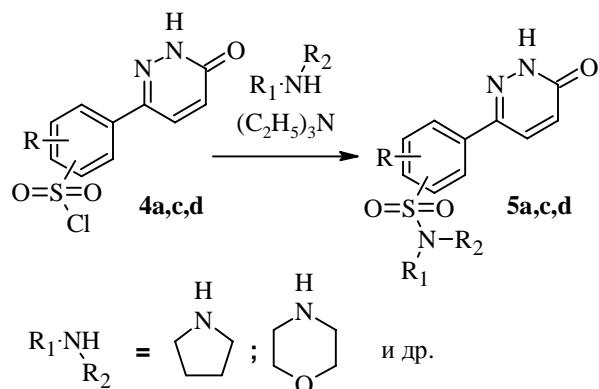


Схема 2
Scheme 2

В качестве модельных аминов нами были использованы морфолин и пирролидин. По указанной схеме нами была синтезирована комбинаторная библиотека новых сульфониламидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H ЯМР 5% растворов анализируемых соединений в ДМСО-d_6 с внутренним стандартом ТМС записывали на приборе “Bruker MSL-300”.

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

6-(2-Гидроксифенил)пиридин-3(2Н)-он (3а) синтезирован по методике [4]. Для получения соединения **3с** была использована общая методика [4].

2-(6-Оксо-1,6-дигидропиридин-3-ил)фенил ацетат (3б). 6-(2-Гидроксифенил)-пиридин-3(2Н)-он (**3а**) (1 г, 5,32 ммоль) растворили в пиридине (3 мл). К полученной смеси по каплям при активном перемешивании прибавляли хлористый ацетил (0,5 мл, 7,04 ммоль) так, чтобы температура не превышала 20°C. Затем реакционную массу нагревали до 55 °C и выдерживали при этой температуре 1 ч. Смесь охлаждали и выдерживали 8 ч при комнатной температуре. Реакционную массу смешали с водой (20 мл). Выпавший через некоторое время осадок отфильтровали и высушили. Выход 70 %, Т пл. 173-175 °C. ^1H ЯМР, δ, мд: 2,21 (3Н, с); 6,92 (1Н, д, J = 9,9 Гц); 7,19 (1Н, д, J = 8,2 Гц); 7,36 (1Н, т, J = 7,4 Гц); 7,48 (1Н, т, J = 7,6 Гц); 7,62 (2Н, м); 13,22 (1Н, уш., с).

6-(4-Фторфенил)пиридин-3(2Н)-он (3с). К *n*-фторацетофенону (**1с**) (55,4 мл, 0,45 моль) прилили 50%-ый водный раствор глиоксалевой кислоты (17,19 мл, 0,15 моль). Смесь выдерживали при 100–105°C 2,5 ч. Затем охладили до 45°C и смешали с 24%-ым водным раствором аммиака (12 мл) и водой (60 мл). Полученную смесь экстрагировали хлористым метиленом (4×75 мл). Водный слой без выделения продукта реакции добавили к 30%-ному водному раствору гидразин-гидрата (19,2 мл, 0,18 моль) и кипятили с обратным холодильником 2 ч. Выпавший после охлаждения реакционной массы осадок фильтровали и сушили. Выход – 41 % (по 2-м стадиям), Т пл.возг. ^1H ЯМР, δ, мд: 6,94 (1Н, д, J = 10,1 Гц); 7,23 (2Н, т, J = 8,7 Гц); 7,89 (2Н, т, J = 6,9 Гц); 7,97 (1Н, д, J = 9,9 Гц); 13,12 (1Н, с).

Соединение **2d** было получено по методике [1].

6-(4-Бромфенил)-4,5-дигидропиридин-3(2Н)-он (3д). Смешивали 4-(4-бромфенил)-4-оксобутановую кислоту (20 г, 77,82 ммоль), этиловый спирт (200 мл), и 34%-ный водный раствор гидразин-гидрата (13 мл, 138,13 ммоль) и кипятили 5 часов. Полученный раствор охлаждали до ком-

натной температуры и выливали в воду (600 мл). Выпавший осадок белого цвета отфильтровали и высушили. Выход – 76%.

6-(4-Бромфенил)пиридин-3(2Н)-он (3д).

6-(4-Бромфенил)-4,5-дигидропиридин-3(2Н)-он (**3д**) (4,4 г, 17,39 ммоль) растворяли в уксусной кислоте (44 мл). Смесь нагревали до 80 °C и постепенно при перемешивании добавили порциями бром (1,2 мл, 23,25 ммоль). Следующую порцию добавляли, когда обесцвечивалась предыдущая. Раствор принимал оранжевую окраску. Смесь охлаждали до комнатной температуры. Через 1 час смешали с водой (500 мл). Выпавший осадок отфильтровали и высушили. Выход 80%. Т пл. 247–248 °C. ИК спектр, см^{-1} : 3200 (NH), 1652 (C=O), 1008 (C-Br). ^1H ЯМР, δ, мд: 6,94 (1Н, д, J = 10,0 Гц); 7,62 (2Н, д, J = 8,4 Гц); 7,8 (2Н, д, J = 8,8 Гц); 7,98 (1Н, д, J = 10,3 Гц); 13,18 (1Н, с).

Общий метод синтеза сульфохлоридов (4а,с,d).

К избытку хлорсульфоновой кислоты (таблица) плавно при перемешивании присыпали субстрат (26,3 ммоль) (**3а,с,d'**) так, чтобы температура не поднималась выше 10 °C. Затем смесь выдерживали при температуре 25–140 °C 2,5–3,5 ч (таблица). Далее реакционную массу смешали с ацетоном (15 мл). Полученный раствор смешали с водой (30 мл). Выпавший осадок фильтровали, промывали ледяной водой и сушили на воздухе.

4-Гидрокси-3-(6-оксо-1,6-дигидропиридин-3-ил)бензсульфонил хлорид (4а). Выход – 65 %, Т. пл. 222–225 °C. ИК спектр, см^{-1} : 1682 (C=O), 1377, 1179 (-SO₂-). Найдено: C 40,83%; H 2,24%, N 8,90%, C₁₀H₇ClN₂O₄S. Вычислено: C 41,89% H 2,46% N 9,77%.

2-Фтор-5-(6-оксо-1,6-дигидропиридин-3-ил)бензсульфонил хлорид (4с). Выход – 70 %. Т. пл. 169–171 °C. ИК спектр, см^{-1} : 3205 (NH), 1680 (C=O), 1379, 1181 (-SO₂-), 1229, 1001 (C-F), 832 (1,4-замещение). Найдено: C 40,83%; H 1,89%, N 8,73%, C₁₀H₆FCIN₂O₃S. Вычислено: C 41,61% H 2,09% N 9,70%.

2-Бром-5-(6-оксо-1,6-дигидропиридин-3-ил)бензсульфонил хлорид (4д). Выход – 93 %. Т.пл. 122–125 °C. ИК спектр, см^{-1} : 3201 (NH), 1658 (C=O), 1360, 1178 (-SO₂-), 1002 (C-Br). Найдено: C 33,06%; H 1,59%, N 7,03%, C₁₀H₆BrClN₂O₃S. Вычислено: C 34,36% H 1,73% N 8,01%.

Сульфамиды 5а,с,d были получены по методике [2].

Общий метод синтеза сульфамидов (5а,с,d).

В ДМФА (3 мл) растворяли амин (0,69 ммоль) и триэтиламин (0,76 ммоль). К полученному раствору мелкими порциями присыпали сульфохлорид (**4а,с,d**) (0,69 ммоль) так, чтобы температура не превышала 25 °C. После прибав-

ления раствор выдерживали 10 мин., а затем перемешивали при 80 °C 1,5 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и смешивали с водой (30 мл). Выпавший осадок фильтровали, промывали водой и сушили.

6-[2-Гидрокси-5-(морфолин-4-илсульфонил)фенил]пиридин-3(2Н)-он (5а). Выход 91 %, ИК спектр, см⁻¹: 1688 (C=O), 1346, 1166 (-SO₂-), 1112 (C-O-C). Найдено: C 48,72%; H 4,31%, N 11,38%, C₁₄H₁₅N₃O₅S. Вычислено: C 49,84% H 4,48% N 12,46%. ¹Н ЯМР, δ, мд: 2,84 (4H, c); 3,61 (4H, c); 6,94 (1H, d, J = 9,9 Гц); 7,18 (1H, d, J = 8,8 Гц); 7,63 (1H, dd, J = 2,4 Гц); 7,81 (1H, d, J = 2,5 Гц); 7,92 (1H, d, J = 9,9 Гц); 11,6 (1H, уш., c); 13,23 (1H, уш., c).

6-[4-Фтор-3-(морфолин-4-илсульфонил)-фенил]пиридин-3(2Н)-он (5с). Выход 90 %, ИК спектр, см⁻¹: 3198 (NH), 1660 (C=O), 1358, 1167 (-SO₂), 1108 (C-O-C), 1005 (C-F). Найдено: C 48,52%; H 3,92%, N 11,51%, C₁₄H₁₄FN₃O₄S. Вычислено: C 49,55% H 4,16% N 12,38%. ¹Н ЯМР, δ, мд: 3,11 (4H, c); 3,66 (4H, c); 6,97 (1H, d, J = 9,8 Гц); 7,55 (1H, t, J = 9,7 Гц); 8,05 (1H, d, J = 9,8 Гц); 8,2 (2H, d, J = 6,2 Гц); 13,21 (1H, уш., c).

6-[4-Бром-3-(пирролидин-1-илсульфонил)-фенил]пиридин-3(2Н)-он (5d). Выход 69 %.

Т.пл. 223-224 °C. ИК спектр, см⁻¹: 3205 (NH), 1656 (C=O), 1360, 1170 (-SO₂-), 1010 (C-Br). Найдено: C 42,78%; H 3,42%, N 10,02%, C₁₄H₁₄BrN₃O₃S. Вычислено: C 43,76% H 3,67% N 10,94%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колобов А.В., Панфилов С.Т., Хохлев А.Л., Борисов П.В., Красовская Г.Г., Смирнов А.А., Шарова А.И., Кофанов Е.Р. // Изв. вузов. Химия и хим технология. 2006. Т. 49. Вып. 3. С. 24-28;
Kolobov A.V., Panfilov S.T., Khokhlev A.L., Borisov P.V., Krasovskaya G.G., Smirnov A.A., Sharova A.I., Kofanov E.P.// Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 3. P. 24-28 (in Russian).
2. Реутов О.А. Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х частях. Ч. 2. Уч. для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности «Химия». М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2004. 623 с.;
Reutov O.A., Kurts A.L., Butin K.P. Organic Chemistry. In 4 parts. P. 2. Textbook. M.: BINOM. Laboratoriya znanii. 2004. 623 c. (in Russian).
3. Панфилов С.Т., Колобов А.В., Борисов П.В., Овчинников К.Л., Стомпелев И.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 4. С. 94-95;
Panfilov S.T., Kolobov A.V., Borisov P.V., Ovchinnikov K.L., Stompelev I.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 4. P. 94-95 (in Russian).
4. Coates W.J., McKillop A. // Synthesis. 1993. N 3. P. 334-342.

Кафедра органической химии

УДК 541.64 + 547(495.9 + 333.3,4) + 543.422.25

А.А. Жанситов*, А.И. Мартыненко, Н.И. Попова**, М.П. Филатова**, С.Ю. Хаширова*, Н.А. Сивов****

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

(*Кабардино-Балкарский государственный университет,
**Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН)
e-mail: sivov@ips.ac.ru

Методом ЯМР исследованы новые мономерные метакрилатные производные: метакрилатгуанидин, метакрилоилгуанидин и его гидрохлорид, а также ряд модельных соединений (соответствующая кислота, натриевая соль и амид, метакрилоилхлорид, метилметакрилат, гуанидин и его гидрохлорид). Определена структура синтезированных соединений, а также показана зависимость спектральных характеристик от структуры исследованных соединений и использованных растворителей.

Ключевые слова: ЯМР спектроскопия, метакрилоилгуанидин, метакрилоилгуанидин гидрохлорид, метакрилатные производные, дейтерированные растворители

В последние годы все большее внимание уделяется изучению синтеза синтетических полиэлектролитов из гуанидинсодержащих акрилат-

ных мономеров методом радикальной полимеризации, а также возможным способам их использования [1–4]. Поэтому весьма актуально становится

задача расширения круга акрилатных гуанидинсодержащих мономеров и изучения их строения и поведения в различных растворителях. Исследование строения мономеров и их поведения в различных растворителях необходимо для правильного выбора полимеризационной системы: мономеры должны, сохраняя растворимость, не менять своего строения. В данной работе методом ЯМР спектроскопии изучен ряд новых гуанидинсодержащих мономерных соединений метакрилатгуанидин (МАГ), метакрилоилгуанидин (МГУ) и его гидрохлорид (МГГХ) [2, 5, 6], а также исследованы для сравнения различные производные метакриловой кислоты. Поведение новых мономеров исследовано в таких растворителях, как ДМСО, ацетон, вода и метанол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР измеряли на спектрометре “Bruker DRX500” (500.13 МГц для ^1H и 125.76 МГц для ^{13}C) в D_2O , ацетоне- d_6 , метаноле- d_4 и DMSO-d_6 при 25°C, химические сдвиги определены относительно сигналов остаточных протонов растворителя.

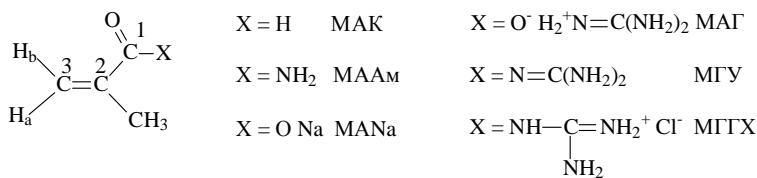
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЯМР ^1H метакриловой кислоты (МАК), метилового эфира (ММА), хлорангидрида (МАХл), амида (МААм), натриевой (МАНа) и гуанидиновой соли МАГ, метакрилоилгуанидина МГУ и ее гидрохлорида МГГХ относятся к ABX_3 типу, характеристики сигналов суммированы в табл. 1. Анализ характера сигналов МАГ, МГУ и МГГХ и их химических сдвигов (табл. 1, оп. 1 – 10), а также их сравнение с данными по производным МАК (табл. 1, оп. 11–19) полностью подтверждают структуру синтезированных мономеров – метакрилатгуанидина, а также амидного производного гуанидина и его гидрохлорида. Был выявлен ряд спектральных особенностей этих соединений (табл. 1, 2, рис. 1).

Отметим, что во всех случаях не наблюдалось полного расщепления сигналов, т.е. имелся вырожденный ABX_3 тип спектров. Это может быть связано с тем, что протоны метильной и метиленовой групп взаимодействуют через 4 связи (аллильное взаимодействие), а константы спин-спинового взаимодействия имеют в этом случае (как и для геминальных протонов H_a и H_b) невысокие значения (до 2.0 Гц).

Таблица 1

ЯМР ^1H спектральные характеристики метакрилатных производных
Table 1. NMR ^1H spectral characteristics of methacrylate derivatives



X = Cl МАХл X = OCH₃ MMA

№ пп	Соединение	Растворитель	Химические сдвиги, δ , м.д.			
			CH ₃	$^3\text{H}_a$	$^3\text{H}_b$	NH
1	МАГ	DMSO-d ₆	1.76	5.05	5.60	7.83
2	МАГ	Ацетон-d ₆	1.85	5.09	5.73	закрыт
3	МАГ	Метанол-d ₄	1.90	5.23	5.73	-
4	МАГ	D ₂ O	1.89	5.36	5.67	-
5	МГУ	DMSO-d ₆	1.83	5.24	5.93	6.62 / 7.78
6	МГУ	Ацетон-d ₆	1.86	5.25	6.02	7.12 шир
7	МГУ	Метанол-d ₄	1.92	5.33	5.91	-
8	МГУ	D ₂ O	1.89	5.45	5.83	-
9	МГГХ	DMSO-d ₆	1.92	5.86	6.34	8.52 / 8.72 / 11.72
10	МГГХ	D ₂ O	2.05	5.92	6.09	-
11	МААм	DMSO-d ₆	1.82	5.32	5.69	7.02 / 7.43
12	МААм	Метанол-d ₄	1.93	5.41	5.77	-
13	МААм	D ₂ O	1.94	5.52	5.81	-
14	ММА	DMSO-d ₆	1.88	5.67	6.02	3.68 (OCH ₃)
15	МАК	DMSO-d ₆	1.83	5.59	5.97	12.38 (COOH)
16	МАК	D ₂ O	1.90	5.71	6.11	-
17	МАХл	DMSO-d ₆	1.77	5.52	5.91	-
18	МАНа	DMSO-d ₆	1.73	5.04	5.54	-
19	МАНа	D ₂ O	2.08	5.54	5.89	

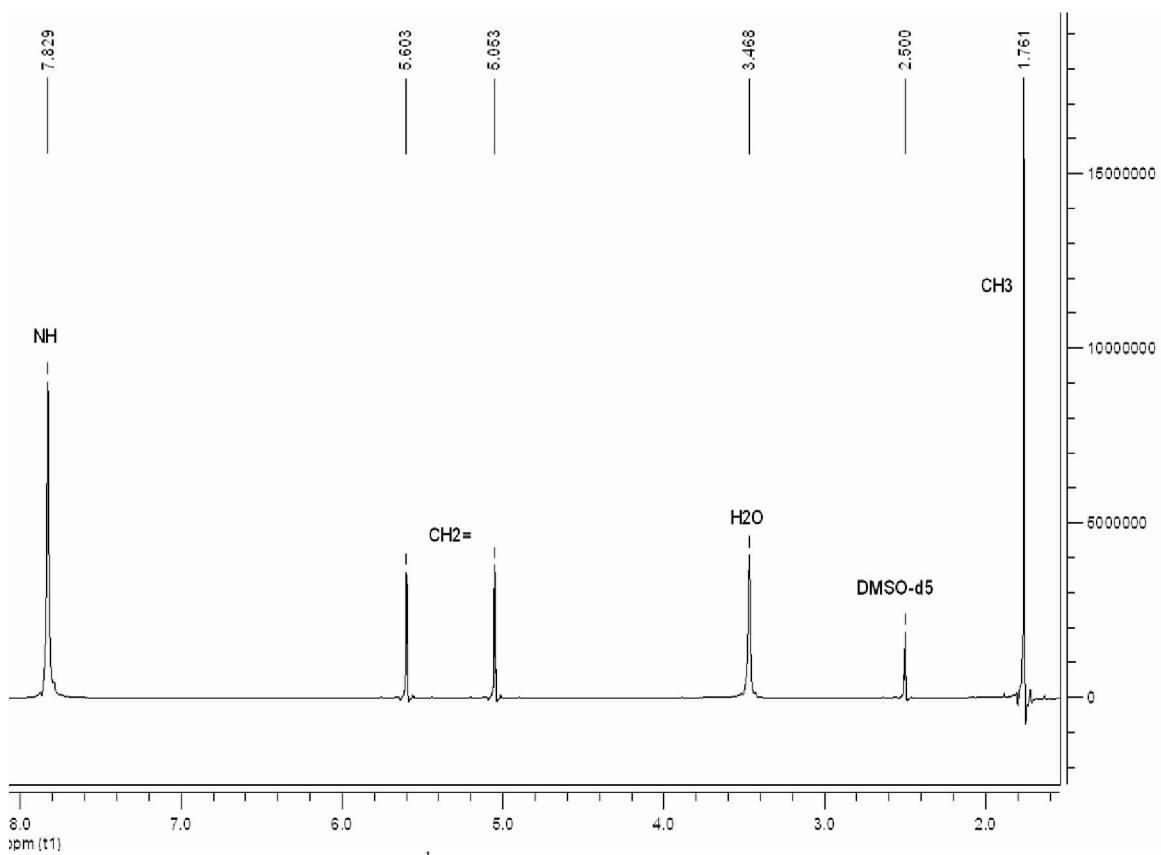


Рис. 1а. ЯМР ^1H спектр метакрилатгуанидина в DMSO-d_6
Fig. 1a. NMR ^1H spectrum of methacrylate guanidine (MAG) in DMSO-d_6

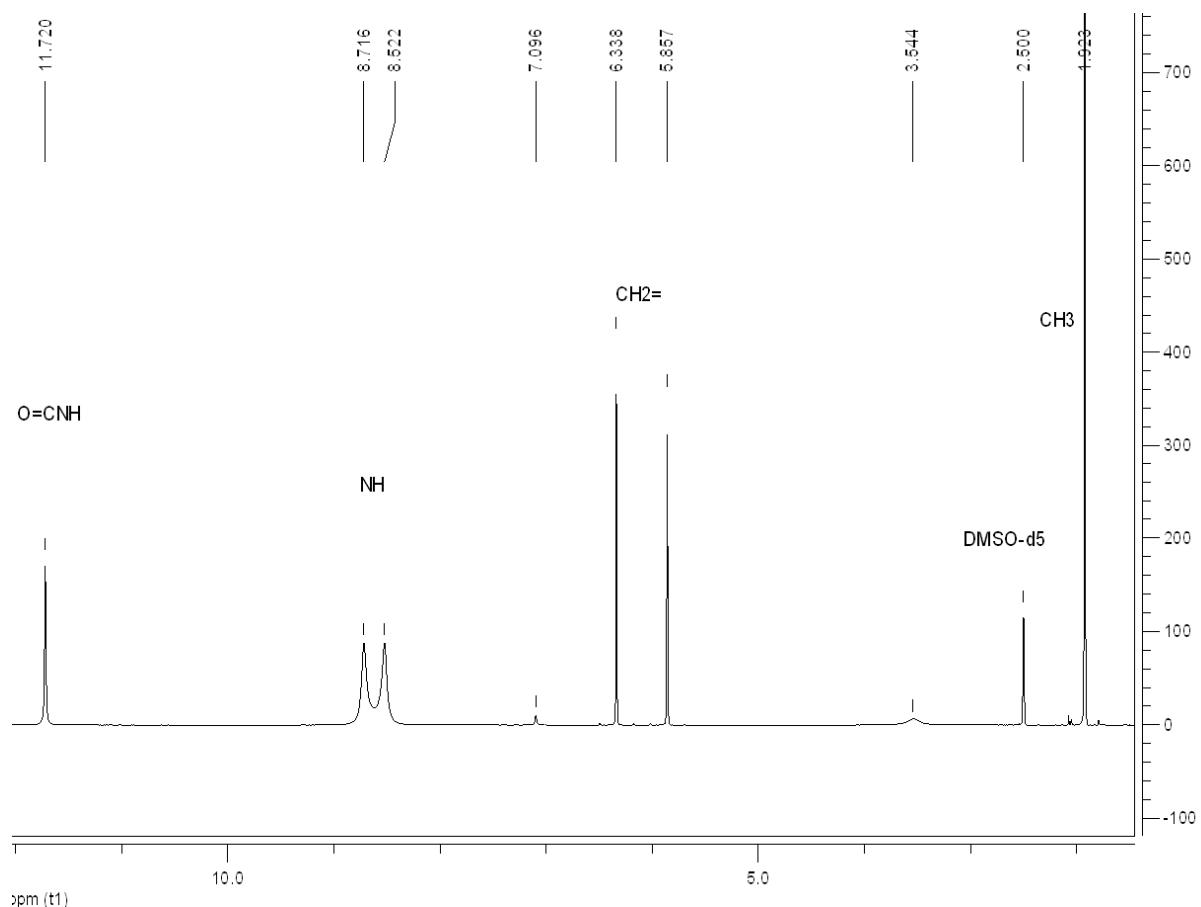


Рис. 1б. ЯМР ^1H спектр метакрилоилгуанидин гидрохлорида в DMSO-d_6
Fig. 1b. NMR ^1H spectrum of methacryloylguanidine hydrochloride (MGH) in DMSO-d_6

Сильнопольный сдвиг сигналов винильных протонов в МАГ по сравнению с МАК (табл. 1, оп. 1, 4 и 15, 16) можно объяснить образованием делокализованной системы (схема 1, R = CH₃), в результате чего уменьшается дезэкранирующее влияние COOX группы на эти протоны.

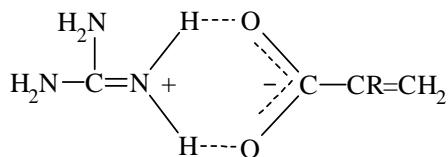
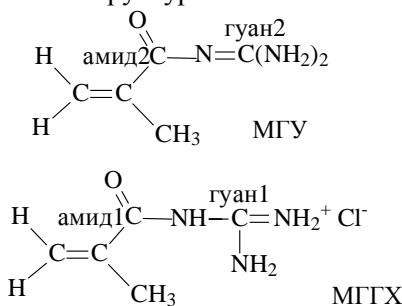


Схема 1
Scheme 1

Это предположение подтверждается еще большим сильнопольным сдвигом сигналов винильных протонов МАГ, измеренных в ДМСО-d₆ и ацетоне-d₆, по сравнению с аналогичными данными для спектра в метаноле-d₄ и D₂O (табл. 1, оп. 1–4). Делокализация отрицательного заряда по связям карбоксилатиона в менее полярных, чем вода и метанол ДМСО и ацетоне становится весьма значительной (при этом усиливается, вероятно, водородное связывание с гуанидиновым противоионом), и химические сдвиги всех сигналов (в том числе CH₃-группы) имеют положение весьма близкое к тем, которые они имели бы в соединениях типа CH₂=C(CH₃)R, где R является заместителем алкильного характера. Аналогичный слабопольный сдвиг наблюдается в ряду МАГ – МГУ – МГГХ, как в ДМСО-d₆, так и в D₂O (табл. 1, оп. 1, 5, 9 и 4, 8, 10). Для МГУ, не образующего делокализованной системы, влияние растворителя выражено не так ярко (табл. 1, оп. 5 – 8). Однако при сравнении данных для МГУ и МААм (табл. 1, оп. 5, 7, 8 и 11 – 13) заметно влияние гуанидинового заместителя, особенно ярко выраженное для метанола, в котором сигналы ³H_b МГУ проявляются в более слабом поле.

Также оказалось, что амид МГУ и его гидрохлорид МГГХ имеют разное строение гуанидинового элемента структуры:



Такое различие в структурах данных соединений подтвердили и данные ЯМР¹³C спектроскопии (табл. 2), в которой гуан 1 и амид 1 обозначают

значащие характеристические особенности гуанидинового элемента МГГХ, а гуан 2 и амид 2 обозначают отличные от них характеристические особенности гуанидинового элемента МГУ (табл. 2). Эти различия видны также при сравнении положения сигналов метакрилатной части для различных мономеров: если положение сигнала углерода метильной группы не сильно различается для представленных в табл. 2 соединений, то для углеродных сигналов винильной группы эти различия значительны – до 7 – 8 м.д. (например, табл. 2, оп. 3, 6 и 9).

Таблица 2
ЯМР¹³C спектральные характеристики метакрилатных производных
Table 2. NMR¹³C spectral characteristics of methacrylate derivatives

№ Соеди- нение	CH ₃	=CH ₂	=C(CH ₃)	Гуан1 / Гуан2	COX	Амид1 / Амид2
1 Г ^a	-	-	-	160.84 / -	-	-
2 ГГХ ^a	-	-	-	158.20 / -	-	-
3 МАГ ^a	19.95	117.65	144.30	158.98 / -	172.49	-
4 МАГ ^b	20.23	118.15	145.26	160.10 / -	173.98	-
5 МАГ ^b	20.14	120.17	144.50	160.27 / -	177.15	-
6 МГУ ^a	19.10	119.57	144.39	- / 162.71	-	- / 177.71
7 МГУ ^b	19.25	120.27	145.60	- / 164.03	-	- / 179.57
8 МГУ ^b	20.46	123.82	145.52	- / 165.00	-	- / 183.11
9 МГГХ ^a	17.73	125.82	137.44	155.42 / -	-	168.36 / -
10 МГГХ ^b	18.14	126.06	139.69	157.25 / -	-	170.20 / -
11 МААм ^a	18.66	119.65	139.81	-	-	169.54 / -
12 МААм ^b	18.85	121.40	140.81	-	-	173.50 / -

Примечание: ^a Измерены в ДМСО-d₆. ^b Измерены в ацетоне-d₆.

Note: ^a Measured in DMSO-d₆. ^b Measured in acetone-d₆.
^c Measured in methanol-d₄.

Особенности проявления протонов при азотных атомах, которые проявляются в спектрах при измерении в дейтерированном ДМСО связаны с тем, что они попадают в разные области конуса анизотропии C=C двойной связи. Поэтому в спектрах амидов МААм и МГУ азотные протоны оказываются не эквивалентными и в спектре проявляются двумя линиями, близкими по положению для всех соединений, хотя в случае МГУ это аминные протоны (табл. 1, оп. 5 и 11). Два аналогичных сигнала аминных протонов наблюдаются в спектре МГГХ, имеющего также амидный proton в самом слабом поле (табл. 1, оп. 9). Тогда как в спектре МАГ (табл. 1, оп. 1) все протоны эквивалентны и проявляются одним сигналом, также как в гуанидине [Г, (NH₂)₂C=NH] (4.26 м.д.) и гуанидиногидрохлориде [ГГХ, (NH₂)₂C=NH₂⁺Cl⁻] (7.18 м.д.). И как видно из данных табл. 2, наибольшее влияние растворителя и изменения структуры проявляются для сигналов углеродных атомов в ЯМР¹³C спектрах, связанных с азотсодержащими группами. Сигналы углеродов гуанидиновых и

амидных групп для МГУ (табл. 2. оп 6 и 8) проявляются в более слабом поле, чем аналогичные сигналы для МГГХ (табл. 2. оп 9 и 10).

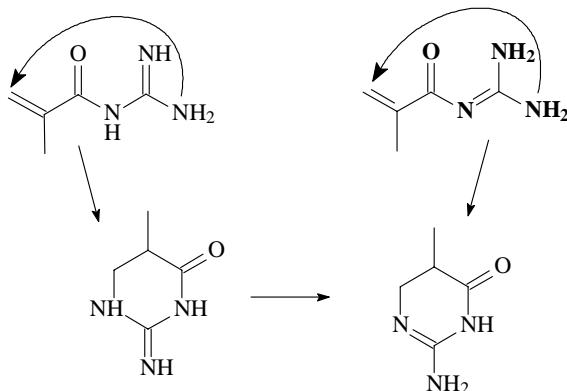


Схема 2
Scheme 2

Исследования спектральных характеристик в различных растворителях позволило выявить особенности поведения новых гуанидиносодержащих мономерных соединений. Если МАГ и МГГХ оказались устойчивы во всех исследованных растворителях, то поведение МГУ отличалось своими особенностями. Если в ацетоне и ДМСО амид МГУ сохраняет свое строение, то в метаноле

происходит образование циклических продуктов (ЦП) (схема 2), а в воде образуется в значительной степени мономерная соль МАГ (схема 3) [7].

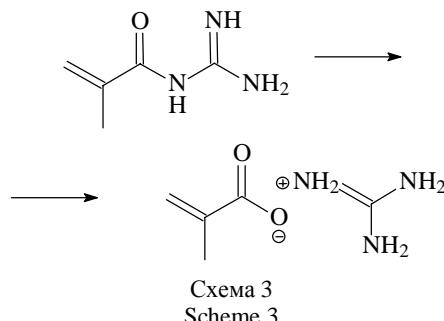


Схема 3
Scheme 3

Образование этих продуктов было замечено при синтезе МГУ из метилметакрилата и гуанидина в различных растворителях. Причем в спиртах (метиловом и этиловом) с высоким выходом получался МАГ, а в органических растворителях (ацетон, диоксан, MMA в качестве растворителя) наряду с МГУ с высоким выходом (до 40%) образовались циклические продукты, а также МАГ [8]. На рис. 2 приведен спектр отфильтрованного твердого продукта, полученного при синтезе МГУ.

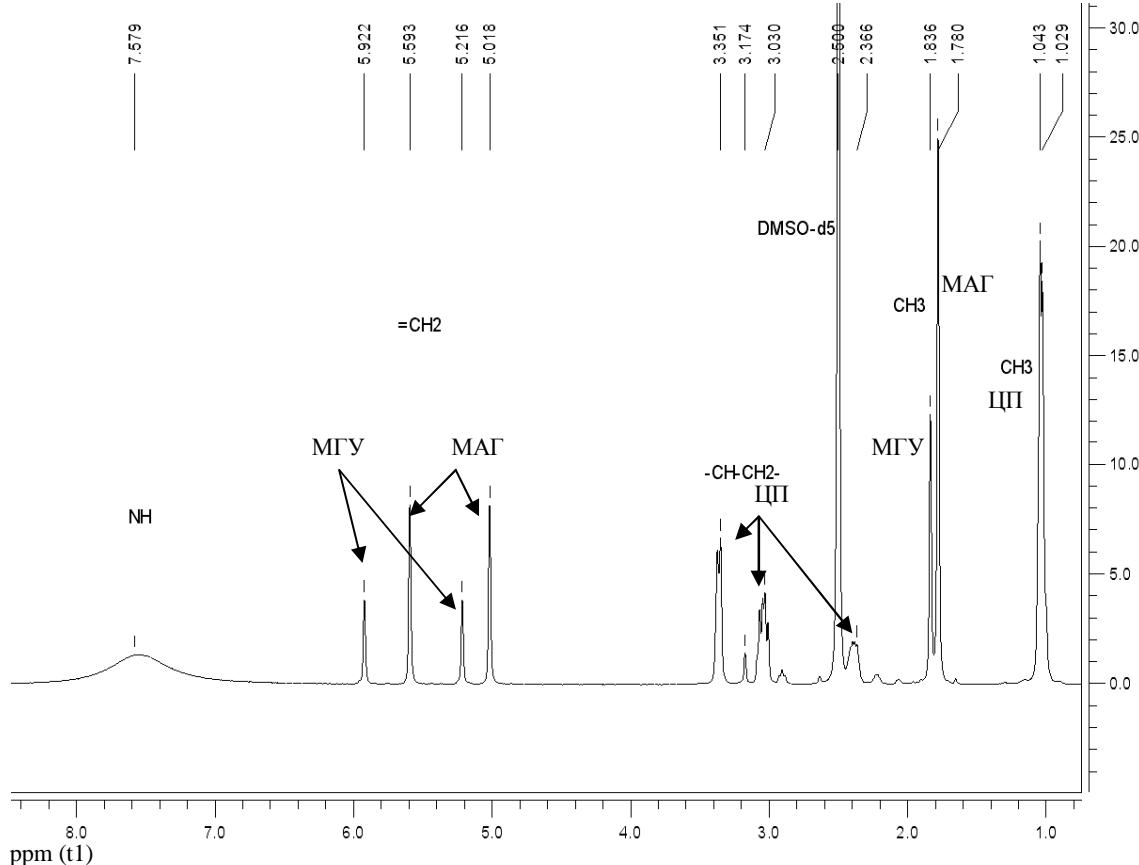


Рис. 2. ЯМР ¹Н спектр в DMSO-d₆ осадка, отфильтрованного при синтезе метакрилоилгуанидина, содержащего циклические продукты (ЦП, 54 %), МАГ (31 %) и МГУ (15 %)

Fig. 2. NMR ¹H spectrum in DMSO-d₆ of precipitate filtered under synthesis of methacryloylguanidine containing the cyclic products (CP): CP – 54%, MAG – 31%, MGH – 15%

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что МГУ в виде основания не следует вовлекать в процессы радикальной полимеризации в воде и в спиртах – либо следует использовать ДМСО, либо использовать его в виде соли МГХ. Предварительные исследования полимеризации подтвердили этот вывод [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Sivov N.A. Biocide Guanidine containing Polymers: Synthesis, Structure and Propertie. Brill Academic Publishers. 2006. 151 p.
 2. Sivov N.A., Martynenko A.I., Popova N.I. Synthesis of new polyfunctional guanidine containing acrylic monomers and polymer. In Handbook of condensed phase chemistry. Nova Science Publishers. Inc. New York. 2011. Chapter 30. P. 307-312.
 3. Лигидов М.Х., Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Пахомов С.И., Сивов Н.А., Хаширова С.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 87-89;
Ligidov M.Kh., Mikitaev A.K., Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Pakhomov S.I., Sivov N.A., Khashirova S.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 87-89 (in Russian).
 4. Лигидов М.Х., Малкандуев Ю.А., Мирзоев Р.С., Пахомов С.И., Хаширова С.Ю // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 10. С. 108-110;
Ligidov M.Kh., Malkanduev Yu.A., Mirzoev R.S., Pakhomov S.I., Khashirova S.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 10. P. 108-110 (in Russian).
- Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 10. P. 108-110 (in Russian).
5. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзиев А.М. // Нефтехимия. 2004. № 1. С. 47-51;
Sivov N.A., Martynenko A.I., Kabanova E.Yu., Popova N.I., Khashirova S.Yu., Esmurziev A.M. // Neftkhimiya. V. 44. N 1. 2004. P. 47-51 (in Russian).
 6. Мартыненко А.И., Попова Н.И., Кабанова Е.Ю., Лачинов М.Б., Сивов Н.А. // Высокомол. Соед. 2008. Серия А. Т. 500. № 7. С. 1197-1208;
Martynenko A.I., Popova N.I., Kabanova E.Yu., Lachinov M.B., Sivov N.A. // Polymer Science. Ser. A. 2008. V. 50. N 7. P. 771-780.
 7. Сивов Н.А., Филатова М.П., Сивов А.Н., Попова Н.И., Мартыненко А.И., Жанситов А.А. // Сб. тр. V Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» Нальчик. 2009. С. 201-204;
Sivov N.A., Filatova M.P., Sivov A.N., Popova N.I., Martynenko A.I., Zhansitov A.A. // Materials of V International scientific-practical conference "New polymer composite materials". Nal'chik. 2009. P. 201-204 (in Russian).
 8. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Попова Н.И. // Тез. докл. III Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии». Зеленоград. 2009. Ч. 1. С. 224-225;
Sivov N.A., Martynenko A.I., Popova N.I. // Materials of III Russian conference (with international participation) "Actual problems of petrochemistry". Zvenigorod. 2009. Part 1. P. 224-225 (in Russian).

УДК 54.061+543.51+547.622

Н.М. Репкин, Т.Н. Нестерова, Ю.А. Дружинина, С.В. Леванова, В.С. Саркисова

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛБИФЕНИЛОВ

(Самарский государственный технический университет)
e-mail: kinterm@samgtu.ru

С использованием химических методов и хромато-масс-спектрометрии выполнена идентификация продуктов термического разложения 4-метилбифенила, 4,4'-ди-метилбифенила и 4-трем-бутилбифенила.

Ключевые слова: алкилбифенилы, хромато-масс-спектрометрия, идентификация

ВВЕДЕНИЕ

Алкилбифенилы (4-метил-, 4,4'-ди-метил-, 4-трем-бутилбифенилы) являются основой для многих технически важных веществ с широкой областью применения: в качестве компонентов смазочных материалов, обладающих стабильностью к окислению [1], пластификаторов полиуретанов [2], рассматриваются в качестве кандидатов на роль молекулярных транзисторов [3] и нано-

проводников [4]. В связи с этим, особое значение приобретают сведения об их стабильности.

При длительном хранении, под действием высоких температур происходят различные превращения: деструкция, изомеризация, олигомеризация, причем механизм протекающих реакций и набор образующихся веществ заранее неизвестен.

В работах [5, 6] определены и проанализированы кинетические характеристики термиче-

ских превращений 4-*трем*-бутил- и 4,4'-ди-*трем*-бутилбифенилов.

Целью данной работы является идентификация продуктов термического разложения 4-метил-, 4,4'-ди-метил- и 4-*трем*-бутилбифенилов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведению идентификации продуктов термического разложения алкилбифенилов предшествовала процедура термостатирования навески исходного вещества (чистота 4-метилбифенила – 99,1% масс., 4,4'-ди-метилбифенила и 4-*трем*-бутилбифенила – 99,9% масс. по результатам ГЖХ), находящегося в запаянном стеклянном капилляре, в изотермической зоне печи при различных временах контакта (5-80 мин.) и температурах (703-848 К).

Анализ реакционной массы выполняли методом ГЖХ на приборе «Кристалл 2000 М» с пламенно-ионизационным детектором.

Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка 50 м × 0,25 мм с привитой неподвижной фазой SE-30; газ-носитель – гелий, скорость 15 мл/мин, давление на входе 1,5 атм; температура испарителя 523 К; температура детектора 473 К; температура колонки подбиралась так, чтобы все компоненты реакционной смеси были полностью разделены.

Идентификация веществ выполнена с привлечением метода хромато-масс-спектрометрии. Анализ выполнен на приборе Finnigan Trace DSQ с базой NIST 2002, Xcalibur 1.31 Sp.5. в условиях: кварцевая капиллярная колонка ZB-5 30 м × 0,32 мм, температура инжектора 523 К, температура колонки 353 К – 1 мин, скорость подъема 10 К/мин до 573 К; газ-носитель – гелий, энергия удара ионизирующих электронов – 70 эВ. Для идентификации были также привлечены ресурсы спектральных баз данных Национального института передовой промышленной науки и технологии (SDBS AIST) [7], Национального института стандарта и технологии (NIST) [8]. В случае отсутствия необходимых сведений по спектрам, идентификацию проводили, опираясь на теоретические данные о стабильности молекул и вероятных направлениях распада. Особенно важно это в том случае, когда образуются изомерные структуры, имеющие близкие спектры.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Хроматограммы продуктов термического разложения алкилбифенилов приведены на рис. 1-3.

Из рис. 1 видно, что в случае 4-МеБФ комплекс протекающих превращений оказался довольно простым:

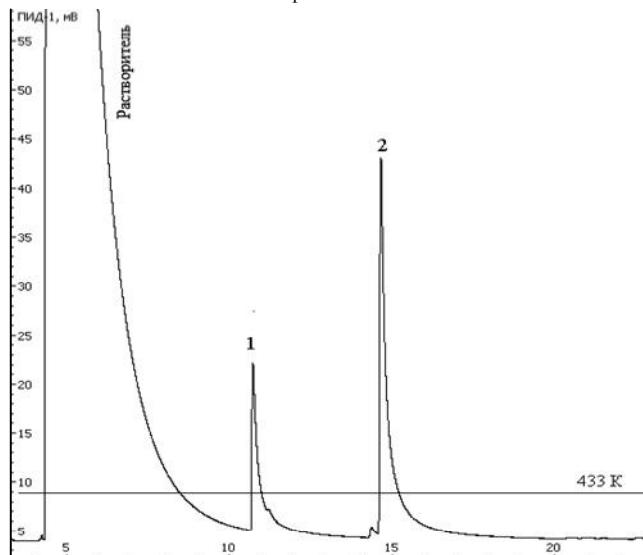
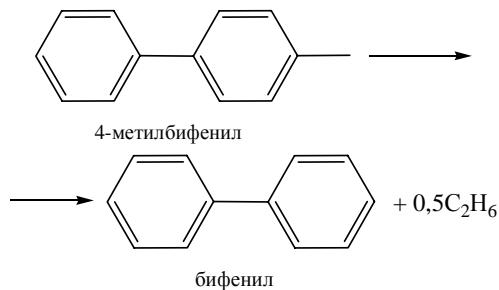


Рис. 1. Хроматограмма продуктов термического разложения 4-метилбифенила: 1 – бифенил, 2 – 4-метилбифенил

Fig. 1. Chromatogram of products of thermal decomposition of 4-methylbiphenyl: 1 - biphenyl, 2 - 4-methylbiphenyl

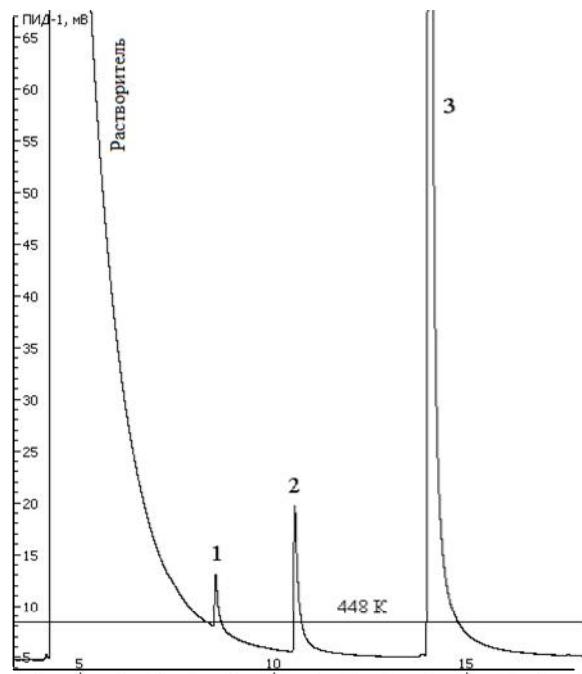


Рис. 2. Хроматограмма продуктов термического разложения 4,4'-ди-метилбифенила: 1 – бифенил, 2 – 4-метилбифенил, 3 – 4,4'-ди-метилбифенил

Fig. 2. Chromatogram of products of thermal decomposition of 4,4'-di-methylbiphenyl: 1 - biphenyl, 2 - 4-methylbiphenyl, 3 - 4,4'-di-methylbiphenyl

Согласно сведениям об энергиях диссоциации связей $C_{Ar}-C_{Ar} = 478,6 \pm 6,3$ кДж/моль и $C_{Ar}-C_{Me} = 426,8 \pm 4,2$ кДж/моль [9] наиболее вероятен отрыв метильного фрагмента, что было подтверждено по времени выхода индивидуального компонента (бифенил) в условиях ГЖХ. Вторым компонентом реакционной массы является 4-метилбифенил.

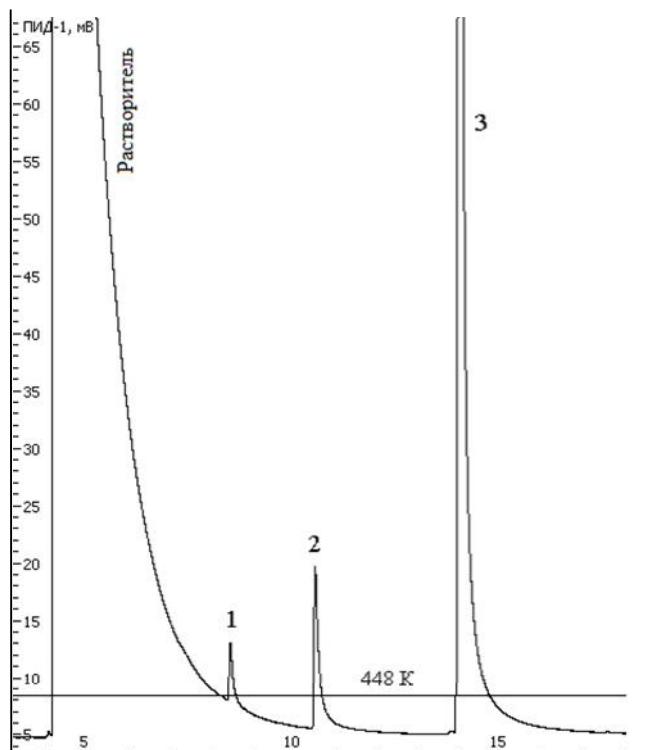
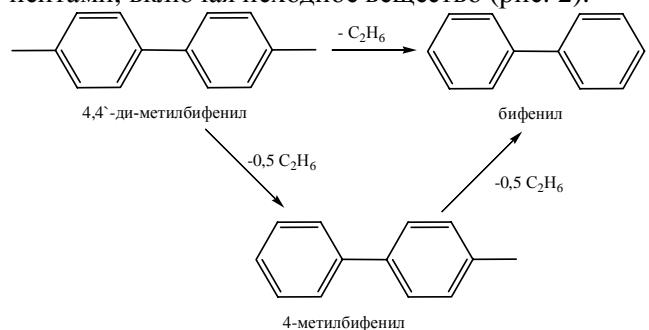


Рис. 3. Хроматограмма продуктов термического разложения 4-*трем*-бутилбифенила: 1 – бифенил, 2 – 4-метилбифенил, 3 – 4-этилбифенил, 4 – 4-изо-пропилбифенил, 5 – 4-*n*-пропилбифенил, 6 – 4-*трем*-бутилбифенил, 7 – 4-*n*-бутилбифенил

Fig. 3. Chromatogram of products of thermal decomposition of 4-*tert*-butylbiphenyl: 1 - biphenyl, 2 - 4-methylbiphenyl, 3 - 4-ethylbiphenyl, 4 - 4-*iso*-propylbiphenyl, 5 - 4-*n*-propylbiphenyl,

6 - 4-*tert*-butylbiphenyl, 7 - 4-*n*-butylbiphenyl

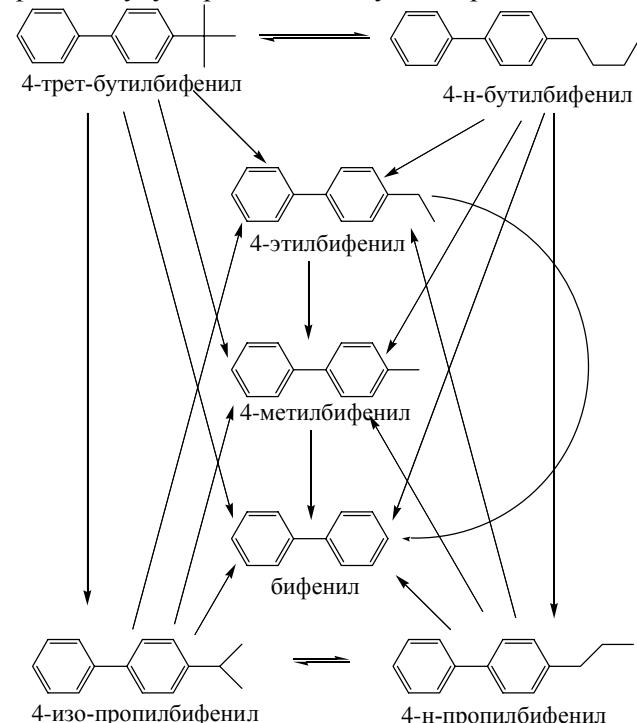
Реакционная масса 4,4'-ди-метилбифенила по данным ГЖХ была представлена тремя компонентами, включая исходное вещество (рис. 2).



Предполагалось, что поведение дизамещенного алкилбифенила должно быть аналогично монозамещенному. Наши предположения под-

твердились – по временам выхода индивидуальных соединений при ГЖХ анализе идентифицированы бифенил и 4-метилбифенил.

В самых жестких условиях термостатирования количество продуктов термического разложения 4-*трем*-бутилбифенила достигало семи (рис. 3). Известно [10], что в результате термического разложения углеводородов образовавшиеся свободные радикалы вступают в реакции распада, изомеризации, замещения, присоединения, рекомбинации и диспропорционирования. Мы предположили, что при разложении 4-*трем*-бутилбифенила будут протекать следующие реакции:



Идентификация компонентов реакционной массы термического разложения 4-*трем*-бутилбифенила выполнена с привлечением метода хромато-масс-спектрометрии.

По имеющимся сведениям спектральных баз [7, 8] и полученным нами спектрам идентифицированы 4-метилбифенил (m/z 152, 168), 4-этилбифенил (m/z 152, 167, 182), 4-изо-пропилбифенил (m/z 152, 165, 181, 196) и 4-*трем*-бутилбифенил (m/z 152, 167, 195, 210). В соответствии с характеристическими ионами (m/z 210, 167, 152), приведенными в работе [11], идентифицирован 4-*n*-бутилбифенил.

Идентификация бифенила, а также наличие в реакционной массе 4-метил- и 4-*трем*-бутилбифенилов подтверждено по временам выхода индивидуальных веществ, 4-этил- и 4-изо-пропил- и 4-*n*-бутилбифенилов – по временам удерживания соответствующих компонентов в синтезированных модельных образцах, полученных алкили-

рованием бифенила бромэтаном, 2-бромпропаном и 1-бромбутаном на бромиде алюминия в жидкой фазе, в кинетическом режиме (соотношение субстрат : алкилирующий агент 1:0,2 моль/моль исключало образование полиалкилбифенилов, температура – комнатная (293 К), концентрация катализатора – 5% масс. Отбираемые пробы на ГЖХ анализ обрабатывались водой для дезактивации катализатора, а также, опираясь на сведения о порядке выхода АБФ на слабополярной фазе в условиях ГЖХ [12].

Для одного соединения сведения по масс-спектру в литературе и спектральных базах данных отсутствуют. Его идентификация выполнена следующим образом (рис 4): наличие в спектрах иона с $m/z = 152$, интенсивность которого невелика по причине сложности образования из разветвленных алкильных заместителей [13], указывает на принадлежность соединения к классу бифенилов. Молекулярная масса продукта 196 г/моль соответствует алкилбифенилу с заместителем C_3H_7 .

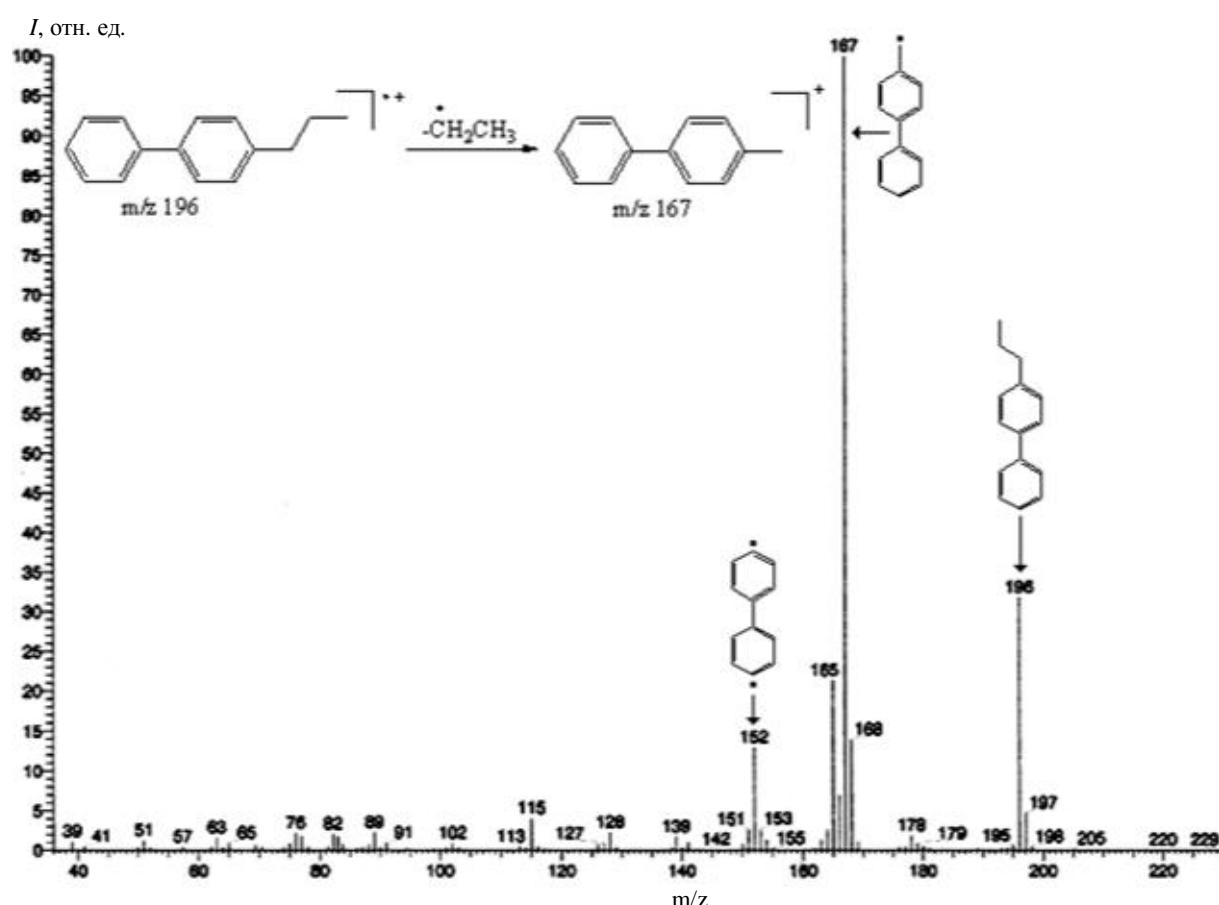


Рис. 4. Масс-спектр 4-*n*-пропилбифенила
Fig. 4. Mass spectrum of 4-*n*-propylbiphenyl

Как известно [13], для алкилароматических соединений интенсивные пики находятся в области высоких масс (в нашем случае $m/z 167$), а максимум интенсивности возникает в результате бензильного распада. В результате расщепления β -связи в алкильном заместителе положительный заряд локализуется на атоме, непосредственно связанном с ароматической системой, что приводит к образованию стабилизованных ионов. Согласно правилу выброса максимального алкильного радикала [14] при электронном ударе молекулы среди всех возможных направлений распада ин-

тенсивность пика иона, образующегося при выбросе максимального радикала, будет наивысшей, при выбросе минимального радикала – низшей. В результате соединение было отнесено к 4-*n*-пропилбифенилу

Для подтверждения правильности выполненного анализа масс-спектра был поставлен химический эксперимент по вышеописанной методике, где в качестве алкилирующего агента применялся 2-бромпропан. В результате структура 4-*n*-пропилбифенила подтверждена по времени выхода соответствующего компонента в смеси изо-

меров реакционной массы алкилирования в условиях ГЖХ.

Таким образом, показано, что при температурном воздействии на АБФ протекают процессы структурной изомеризации алкильных заместителей и их деструкция как в молекулах исходных веществ, так и продуктах их термических превращений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Идентифицированы продукты термического разложения 4-метил-, 4,4'-ди-метил- и 4-*трет*-бутилбифенилов. Установлено, что реакциям деструкции подвергаются только алкильные заместители в молекулах бифенилов: в случае метилбифенилов протекаетdealкилирование метильных заместителей, 4-*трет*-бутилбифенила – деструкция и dealкилирование. Кроме того, в случае 4-*трет*-бутилбифенила, наряду с процессами деструкции, протекают также реакции изомеризации алкильных заместителей как в молекуле исходного вещества, так и продуктах его термического превращения.

Авторы выражают благодарность научному сотруднику кафедры «Органическая химия» СамГТУ Головину Е.В. за помощь при выполнении хромато-масс-спектрометрического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. United States Patent 3426076. Oxidatively stable alkylbiphenyls and terphenyls as non-spreading lubricants. 04.02.1969.
2. United States Patent 5847040. Lower alkylbiphenyls as plasticizers for polyurethane. 08.12.1998.
3. Solomon P.M., Lang N.D. // ACS Nano. 2008. V. 2. N 3. P. 435-440.
4. Yamamoto H.M. // ACS Nano. 2008. V. 2. N 1. P. 143-155.
5. Репкин Н.М., Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Головин Е.В. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 149-153; Repkin N.M., Nesterova T.N., Nesterov I.A., Golovin E.V. // Neftekhimiya. 2010. V. 50. N 2. P. 149-153 (in Russian).
6. Репкин Н.М., Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Леванова С.В., Головин Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 27-30; Repkin N.M., Nesterova T.N., Nesterov I.A., Levanova S.V., Golovin E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 12. P. 27-30 (in Russian).
7. <http://www.aist.go.jp>
8. <http://www.webbook.nist.gov>
9. Comprehensive handbook of chemical bond energies by Yu Run Luo CRC press Taylor & Francis group Boca Raton, London. New York. 2007. 1657 p.
10. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е., Меньшиков В.А., Аврех Г.Л. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия. 1987. 240 с.; Mukhina T.N., Barabanov N.L., Babash S.E., Men'shikov V.A., Avrekh G.L. The Pyrolysis of hydrocarbon raw. M.: Khimiya. 1987. 240 p. (in Russian).
11. Pena M.A., Sestelo J.P., Sarandeses L.A. // Synthesis. 2005. N 3. P. 485-492.
12. Рощупкина И.Ю. Зависимость термодинамических свойств алкилбифенилов и некоторых бисфенолов от строения молекул. Дис. ... к.х.н. Самара: Куйбышевский политехнический институт. 1987. 226 с.; Roshchupkina I.Yu. Dependence of thermodynamic properties of alkylbiphenyls and some bisphenols on molecules structure. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Samara: Kuiybyshev polytechnical institute. 1987. 226 p.
13. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. 483 с.; Prech E., Bulmann F., Affolter K. Identification of organic compounds structure. Spectral data tables. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy. 2006. 483 p. (in Russian).
14. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2003. 493 с.; Lebedev A.T. Mass spectrometry in organic chemistry. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy. 2003. 493 p. (in Russian).

Кафедра технологии органического и нефтехимического синтеза

Ю.Б. Румянцева, Е.А. Курганова, А.А. Иванова, Г.Н. Кошель, В.В. Хренова, Н.Н. Кириллова

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СМЕСИ ИЗОМЕРОВ ИЗОПРОПИЛТОЛУОЛА ДО ГИДРОПЕРОКСИДОВ

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

*Изучена реакция жидкофазного окисления смеси изомеров *m*-, *n*-, *o*- и *m*-, *n*-изопропилтолуола (ИПТ) до гидропероксидов изопропилтолуола (ГП ИПТ) в присутствии инициатора - гидропероксида изопропилбензола (ГП ИПБ) и катализатора – *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ).*

Ключевые слова: жидкофазное окисление, *m*-, *n*-, *o*- изомеры изопропилтолуола, гидропероксид изопропилтолуола, *N*-гидроксифталимид, изомеризация

Крезолы являются крупнотоннажными продуктами органического синтеза и широко используются для производства крезолоальдегидных смол, красителей, медицинских препаратов, дезинфекционных средств, взрывчатых веществ, для производства дубящих веществ и флотореагентов [1]. Известные методы синтеза крезолов [2] имеют ряд существенных недостатков. В этой связи поиск и разработка приемлемых для технического использования способов получения крезолов, базирующихся на использовании доступного нефтехимического сырья, является актуальной задачей. Наиболее перспективным и экономически предпочтительным является «цимольный» метод получения крезола. Этот метод во многом аналогичен хорошо известному «кумольному» методу получения фенола и ацетона [3] и включает стадии получения ИПТ, жидкофазное окисление его до ГП и последующее его кислотное разложение до крезола и ацетона.

Так как ресурсы получения *n*-ИПТ, базирующегося на основе переработки лесохимического сырья ограничены [2], то встает вопрос о разработке синтетического метода получения ИПТ. Эта задача может быть решена путем алкилирования толуола пропиленом или изопропиловым спиртом (ИПС) [4-8]. Однако как показано в работе [8], в результате алкилирования толуола ИПС образуется не индивидуальный *n*-ИПТ, а смесь изомеров, содержащая 45 *мета*-, 32 *пара*-, 23 *ортого*-изомеров (% масс.). Иногда такую смесь изомеров ИПТ называют «трицимолом».

Изомеры ИПТ имеют близкие температуры кипения [2] и поэтому разделить их ректификацией не представляется возможным. В этой связи, жидкофазному окислению подвергали смесь *m*-, *n*-, *o*- изомеров ИПТ. Окисление проводили в интервале температур 90-110°C в присутствии инициатора ГП ИПБ и катализатора *N*-ГФИ в услови-

ях, рекомендованных для окисления индивидуального *n*-ИПТ [9].

Как видно из таблицы и рисунка, при повышении температуры от 90 до 110 °C наблюдается увеличение скорости окисления смеси *m*-, *n*-, *o*- изомеров ИПТ и образования их ГП с 3,7 % до 7,0 %. Наибольшее количество ГП «трицимола» - 7,0 % удалось накопить за 1,5 часа реакции при температуре 110°C. Дальнейшее повышение температуры реакции нецелесообразно, так как наблюдается быстрый термический распад ГП и резкое увеличение образования побочных продуктов.

Таблица
Влияние температуры на конверсию углеводородов и селективность образования ГП ИПТ при окислении смеси изомеров ИПТ в присутствии инициатора ГП ИПБ и катализатора *N*-ГФИ. Время реакции 90 мин

<i>T, °C</i>	Содержание гидроперекиси, %		<i>S, %</i>		<i>K, %</i>		Содержание куминовых кислот, %	
	ГПИПБ	<i>N</i> -ГФИ	ГПИПБ	<i>N</i> -ГФИ	ГПИПБ	<i>N</i> -ГФИ	ГПИПБ	<i>N</i> -ГФИ
90	3,70	4,39	84,00	95,00	4,40	4,60	0,20	0,06
100	3,90	12,77	83,80	93,90	4,65	13,60	0,23	0,08
110	7,00	15,60	82,00	93,60	8,54	16,70	0,25	0,09
120	-	19,37	-	93,20	-	20,80	-	0,20
110*	-	19,00	-	92,80	-	20,80	-	0,18

Примечание: смесь *m*- и *n*- изомеров ИПТ

Note: mixture of *m* and *p*- isomers

В качестве побочных продуктов образуются куминовый спирт и метилацетофенон, наличие которых доказано хроматографическим методом

анализа, а также куминовая кислота, содержание которой определялось потенциометрическим титрованием.

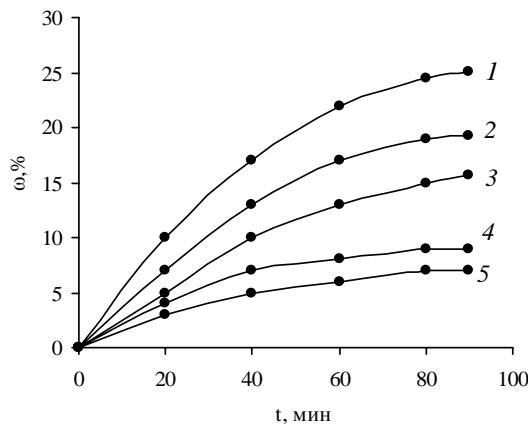


Рис. Зависимость накопления гидроперекиси ИПТ от времени реакции в присутствии инициатора - ГП ИПБ (4,5) и катализатора - N-ГФИ (1,2,3). Температура 110 °C; Содержание ГП ИПБ и катализатора N-ГФИ % масс.: 2,5; Время реакции 90 мин; 1, 4 - n-изопропилтолуол, 2 - m-, n-изопропилтолуол, 3,

5 - m-, n-, o-изопропилтолуол

Fig. The dependence of isopropyltoluene hydroperoxide accumulation on the reaction time in the presence of initiator – isopropylbenzene hydroperoxide (4,5) and nitrogen-containing catalyst (1,2,3). Temperature is 110 °C; The content of isopropyltoluene hydroperoxides and N-hydroxyphthalimid is 2.5 %; reaction time is 90 min. 1, 4 - p-isopropyltoluene, 2 - m-, p-isopropyltoluene, 3, 5 - m-, p-, o-isopropyltoluene

Повысить селективность образования ГП «трицимола» удалось с использованием азотсодержащих катализаторов, таких как N-ГФИ, который был получен по методике [10].

Анализ данных, приведенных в таблице, показал, что использование N-ГФИ позволяет проводить процесс жидкофазного окисления смеси m-, n-, o- изомеров ИПТ до конверсии углеводородов 20 % при селективности образования ГП 93-95 %. Содержание куминовой кислоты при этом не превышает 0,06 – 0,09 %.

Сопоставление данных по окислению n-ИПТ и смеси m-, n-, o-изомеров ИПТ (таблица и рисунок) позволяют сделать вывод, что индивидуальный n-ИПТ окисляется с большей (примерно в 1,5 – 2 раза) скоростью, чем смесь m-, n-, o- изомеров ИПТ, что, по-видимому, может быть связано с меньшей реакционной способностью o- и m-изомеров ИПТ, по сравнению с n-ИПТ, что безусловно должно сказаться на составе продуктов окисления.

Для подтверждения этого предположения был проведен анализ продуктов кислотного разложения ГП, полученных окислением смеси m-, n-, o- изомеров ИПТ, а также не прореагировавших углеводородов. Установлено, что в продуктах ки-

слотного разложения ГП изомеров m-, n-, o- ИПТ отсутствует o-крезол. Содержание o-ИПТ в не прореагировавших углеводородах, по сравнению с первоначальным, не изменилось и, следовательно, o-ИПТ практически не подвергается окислению. Таким образом, при многократном окислении «трицимола» o-ИПТ будет накапливаться в окислительной шихте, что в конечном итоге приведет к полному прекращению процесса окисления изомеров ИПТ. Выделение же o-ИПТ из смеси изомеров ректификацией, как указано выше [2] практически невозможно. В этой связи поиск путей, которые позволили бы снизить содержание o-ИПТ или вообще исключить его наличие в смеси изомеров ИПТ является актуальной задачей.

Решить эту задачу удалось путем проведения процесса изомеризации смеси m-, n-, o- изомеров ИПТ с хлористым алюминием [11]. Найдено, что при нагревании смеси m-, n-, o- изомеров ИПТ с хлористым алюминием в количестве 10 % масс. от загрузки углеводорода при температуре 70 - 80°C в течение 9 - 12 часов удается практически полностью перевести o-ИПТ в m-ИПТ. При этом образуется смесь изомеров ИПТ, содержащая примерно 60-70 m-ИПТ и 20-30 (% масс.) n-ИПТ.

Как видно из таблицы и рисунка (кр. 2), скорость окисления смеси m- и n-изомеров ИПТ и селективность образования ГП, по сравнению с аналогичными показателями окисления «трицимола», возрастают и приближаются к параметрам окисления n-ИПТ.

Возможность проведения изомеризации смеси m-, n-, o- ИПТ в m- и n- ИПТ, использование N-ГФИ, позволяющего интенсифицировать процесс жидкофазного окисления как смеси m-, n-, o-, так и m-, n- изомеров ИПТ, создают реальные основы для дальнейшей технологической проработки процесса совместного получения смеси m-, n-крезолов и ацетона, а полученная на основе кислотного разложения ГП смеси m- и n-цимолов так называемая «дикрезольная фракция» может быть использована для получения триксилилфосфатов и для приготовления высокоактивного антиоксиданта «ионола» [2].

ЛИТЕРАТУРА

- Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1988. 592 с.; Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. M.: Chemistry. 1988. 592 p. (in Russian).
- Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия. 1974. 376 с.; Kharlampovich G.D., Churkin Yu.V. Phenols. M.: Khimiya. 1974. 376 p. (in Russian).
- Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Гостоптехиздат. 1963. 200 с.;

- Kruzhakov B.D., Golovanenko B.I.** Jount production of phenol and acetone. M.: Gostoptekhisdat. 1963. 200 p. (in Russian).
4. **Rajeau R.** // Compt. Rend. 1958. V.247. P. 935.
 5. **Allen R.H., Yats L.D.** // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 2799.
 6. **Бурмистров С.И., Чехута В.Г.** // ЖОХ. 1965. № 10. С.1832.
 - Burmistrov S.I., Chekhuta V.G.** // Zhurn. Obshchey Khimii. 1965. N 10. P. 1832 (in Russian).
 7. **Иоффе Б.В., Леманн Р., Столлярова Б.В.** // Нефтехимия. 1967. № 3. С. 369;
 - Ioffe B.V., Lemann R., Stolyarova B.V.** // Neftekhimiya. 1967. N 3. P. 369 (in Russian).
 8. **Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Хренова В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 27-29;
 - Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Koshelev G.N., Ivanova A.A., Khrenova V.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2011. N 54. P. 27-29 (in Russian).
 9. **Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Ершова А.А., Хренова В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып.10. С.102-104;
 - Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Koshelev G.N., Ivanova A.A., Ershova A.A., Khrenova V.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 10. P.102-104. (in Russian).
 10. **Горелик М.В., Эфрос Л.С.** Основы химии и технологии ароматических соединений. М.: Химия. 1992. 640 с.;
 - Gorelik M.V., Efros L.S.** Bases of chemistry and technology of aromatic compounds. M.: Khimiya. 1992. 640 p. (in Russian).
 11. **Реутов О.А.** Органическая химия. В 4-х частях Ч. 2. М.: БИНОМ. 2004. 623 с.;
 - Reutov O.A.** Organic Chemistry. M.: BINOM. 2004. 623 p. (in Russian).

Кафедра общей и физической химии

УДК 541. 11:536.7

Л.А. Кочергина, А.В. Емельянов, О.Н. Крутова

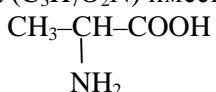
СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ L-АЛАНИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

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

Определены тепловые эффекты растворения кристаллического L-аланина в воде и в растворах гидроксида калия при 298,15 К прямым калориметрическим методом. Расчитаны стандартные энталпии образования L-аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе.

Ключевые слова: термодинамика, аминокислота, растворы, L-аланин, калориметр

L-аланин – аминокислота, встречающаяся во всех организмах в свободном виде; она так же входит в состав белков; повышает уровень энергетического обмена, стимулирует иммунитет, регулирует уровень сахара в крови. Структурная формула L-аланина ($C_3H_7O_2N$) имеет вид:



Целью настоящей работы является определение стандартных энталпий образования L-аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения L-аланина в воде и в водных растворах KOH при 298,15 K.

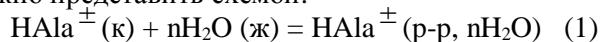
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический L-аланин марки «х.ч.», хроматографически гомогенный фирмы «Acros Organics» (USA) без дальнейшей очистки. Перед взятием навесок аминокислоту высушивали до постоянной массы при 110°C. Измерения энталпий растворения кристаллического L-аланина проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [1]. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – энталпии растворения кристаллического хлорида калия в воде и энталпии нейтрализации сильной кисло-

ты сильным основанием [2]. Объем калориметрической жидкости составлял 49,97 мл. Бескарбонатный раствор KOH готовили по обычной методике [3] из реагента марки "х.ч." Навеску аминокислоты взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью $2 \cdot 10^{-4}$ г. Экспериментальные данные по теплотам растворения кристаллического L-аланина в воде и в растворах гидроксида калия представлены в табл. 1 и 2. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0,95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения L-аланина в воде можно представить схемой:



Стандартные энталпии образования растворов L-аланина при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^0(HAla^{\pm}, p-p, nH_2O, 298.15 K) = \Delta_f H^0(HAla^{\pm}, k, 298.15 K) + \Delta_{sol} H(HAla^{\pm}, k, 298.15 K) \quad (2)$$

где $\Delta_f H^0(HL^{\pm}, k, 298.15 K) = 602.4$ кДж/моль – стандартная энталпия образования кристаллического L-аланина [5]; $\Delta_{sol} H^0(HL^{\pm}, k, 298.15 K)$ – энталпия растворения кристаллического L-аланина. Данные по энталпиям растворения кристаллической аминокислоты в воде приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, стандартные энталпии образования L-аланина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависят от величины разведения, что не удивительно для столь больших разбавлений.

Таблица 1
Тепловые эффекты растворения L-аланина в воде при 298,15К (кДж/моль)

Table 1. Heat effects of dissolution of L-alanine in water at 298,15K (kJ/mol)

Навеска , г	$m \cdot 10^3$, моль $HL^{\pm}/1000$ кг H_2O	Разведен. моль H_2O / моль HL^{\pm}	$\Delta_{sol} H$
0,01230	2,76	20100	$8,22 (\pm 0,20)^*$
0,01080	2,42	22900	8,31
0,01145	2,56	21700	8,23
0,03780	8,48	6500	8,16
0,03750	8,41	6600	8,43
0,03835	8,59	6500	8,32
0,07280	16,33	3400	8,26
0,07450	16,71	3325	8,56
0,07655	17,16	3200	8,41
0,09130	20,48	2700	8,35
0,09230	20,70	2600	8,46
0,09715	21,78	2500	8,43

Примечание: погрешность в тепловых эффектах растворения аминокислоты в воде

Note: error in heat effects of dissolution of aminoacids in water

Стандартные энталпии образования цвиттер-иона L-аланина в гипотетически недиссоциированном состоянии в водном растворе при конечных разведениях находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(HAla^{\pm}, p-p, nH_2O, \text{гип. недисс., } 298.15 K) &= \\ &= \Delta_f H^0(HAla^{\pm}, p-p, nH_2O, 298.15 K) - \\ &- \alpha(H_2Ala^+) \Delta_{ass} H^0(HAla^{\pm}) + \alpha(HAla^{\pm}) \Delta_{ass} H^0(Ala^-) \end{aligned} \quad (3)$$

где $\alpha(H_2Ala^+)$ и $\alpha(HAla^{\pm})$ – доли частиц H_2Ala^+ и $HAla^{\pm}$ соответственно; $\Delta_{ass} H^0(HAla^{\pm}), \Delta_{ass} H^0(Ala^-)$ – тепловые эффекты ступенчатого протонирования частиц $HAla^{\pm}$, Ala^- соответственно. Значения $\Delta_{ass} H^0(HAla^{\pm})$ и $\Delta_{ass} H^0(Ala^-)$ определены ранее в работе [6]. Расчет равновесного состава растворов показал, что суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (3) не превышал 0,2 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

Стандартные энталпии образования L-аланина в гипотетически недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экспоненциальной величиной, полученных по уравнению (3), на нулевое значение молярности раствора m .

В результате по МНК найдена величина:
 $\Delta_f H^0(HAla^{\pm}, p-p, H_2O, \text{станд. с., гип. недисс., } 298.15 K) = -595.9 \pm 2.1$ кДж/моль.

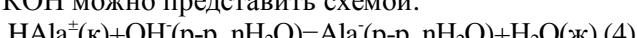
Стандартную энталпию образования де-протонированного аниона L-аланина $\Delta_f H^0(L^-, p-p, H_2O, 298.15 K)$ в водном растворе определяли, используя также данные по энталпиям растворения аминокислоты в растворах щелочи (при соотношении эквивалентов не менее чем 1:2) (табл. 2).

Таблица 2
Тепловые эффекты растворения L-аланина в растворе KOH при 298,15К (кДж/моль)

Table 2. Heat effects of dissolution of L-alanine in solutions of KOH at 298,15K (kJ/mol)

Масса навески, г.	$C_{\text{кон}}^0$, моль/л	$-\Delta H_{\text{sol}}$, кДж/моль.	α
0,03215	0,001455	$2,30 \pm 0,15$	0,9989
0,03245		$2,31 \pm 0,15$	0,9986
0,03215		$2,28 \pm 0,15$	0,9988
0,05235	0,002564	$2,19 \pm 0,15$	0,9995
0,05465		$2,20 \pm 0,15$	0,9993
0,05310		$2,23 \pm 0,15$	0,9992
0,07135	0,003213	$2,16 \pm 0,15$	0,9993
0,07150		$2,14 \pm 0,15$	0,9993
0,07165		$2,13 \pm 0,15$	0,9995
0,09120	0,004125	$2,05 \pm 0,15$	0,9993
0,09015		$2,07 \pm 0,15$	0,9993
0,09210		$2,06 \pm 0,15$	0,9995

Процесс растворения L-аланина в растворе KOH можно представить схемой:



Расчет показал, что полнота протекания реакции (4) составляла не менее 99,9 %. Стандартный тепловой эффект реакции (4) найден экспрополяцией теплот растворения *L*-аланина в водных растворах KOH при фиксированных значениях ионной силы на нулевую ионную силу по уравнению с индивидуальным параметром [7].

Поскольку в реакции (4) $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения аминокислоты при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_r H_{(4)} = \Delta_f H^0_{(4)} + bI, \quad (5)$$

Используя полученное значение теплового эффекта реакции (4) при стандартных условиях $\Delta_r H^0_{(4)}$ и величины стандартных энталпий образования гидроксид-ионов и воды $\Delta_f H^0(\text{OH}^-)$, $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O})$, станд. с., 298.15 K, рекомендованные справочником [8], рассчитали стандартную энталпию образования депротонированного аниона:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{Ala}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15\text{K}) &= \Delta_f H^0(\text{HAla}^\pm, \\ &\text{к, 298.15K}) + \Delta_f H^0(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15\text{K}) + \Delta_r H^0(4) - \\ &- \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж, 298.15K}) = -604.17 - 230.07 - \\ &- 2.46 + 285.84 = -550.9 \pm 2.25 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (6)$$

Стандартную энталпию образования частицы HAla^\pm находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{HAla}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, \\ 298.15\text{K}) &= \Delta_f H^0(\text{Ala}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15\text{K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{HAla}^\pm, 298.15\text{K}) = \\ &= -550.9 - 45.54 = -596.4 \pm 2.26 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (7)$$

Значения стандартной энталпии образования недиссоциированных молекул аминокислоты при бесконечном разведении, полученные по двум методикам, хорошо согласуются между собой. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{HAla}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -596.15 \pm 2.4 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Стандартную энталпию образования частицы H_2Ala^+ рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{L}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^0(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15\text{K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_2\text{L}^\pm, 298.15 \text{ K}) = -596.4 - 3.390 = \\ &= -599.8 \pm 2.26 \text{ кДж/моль} \end{aligned} \quad (8)$$

В данной работе рассчитаны стандартные энталпии образования *L*-аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе (табл. 3), они являются ключевыми величинами в термохимии

L-аланина, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в растворах этого соединения.

Таблица 3

Стандартные энталпии образования *L*-аланина и продуктов его диссоциации в водных растворах (кДж/моль)

Table 3. Standard enthalpies of formation of L-alanine and products of its dissociation in aqueous solutions (kJ/mol)

Частица	Состояние	$\Delta_f H^\circ(298,15\text{K})$, кДж/моль
HL^\pm	Крист. p-p, 20 100 H_2O	-602,4
	p-p, 2550 H_2O	-595,9 -595,7
H_2L^+	p-p, H_2O , станд. с., гип. недисс.	-596,15±2,4
	p-p, H_2O , станд. с., гип. недисс.	-599,8±2,3
L^-	p-p, H_2O , станд. с.	-550,9±2,3

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочергина Л.А., Крутова О.Н., Емельянов А.В. // Изв.вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 28;
Kochergina L.A., Krutova O.N., Emelianov A.V // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 28 (in Russian).
2. Иконников Н.А., Васильев В.П. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 8. С. 1940-1942;
Ikonnikov N.A., Vasil'ev V.P. // Zhurn. Fiz. Khim. 1970. T. 44. N 8. P. 1940-1942 (in Russian).
3. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР. 1962. С. 398;
Korostelev P.P. Preparation of Solutions for Chemical Analysis. M.: Akad. Nauk SSSR. 1962. P. 398 (in Russian).
4. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. 1985. С. 219;
Borodin V.A., Vasil'ev V.P., Kozlovskiy E.V. Mathematical Problems in Chemical Thermodynamics. Novosibirsk: Nauka. 1985. P. 219 (in Russian).
5. Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. Academic Press. London. New York. 1970. P. 656.
6. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 1. С. 213;
Vasil'ev V.P., Kochergina L.A., Garavin V.Yu. // Zhurn. Obshchey Khimii. 1992. V. 62. N 1. P. 213 (in Russian).
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа. 1982. С. 313;
Vasil'ev V.P. Thermodynamic Properties of Electrolyte Solutions. M.: Vyssh. Shkola. 1982. P. 313 (in Russian).
8. Термические константы веществ. Справочник. / Под. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ. 1965-1981;
Thermal Constants of Substances: Handbook. / Ed. by V.P. Glushko. M.: VINITI. 1965-1981 (in Russian).

Нгуен Тхи Тху Ха, А.А. Меркин, А.А. Комаров, О.В. Лефедова

КИНЕТИКА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОБЕНЗОЛОВ НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

Установлено, что скорости гидрогенизации замещенных нитробензолов на гетерогенных катализаторах в водных растворах 2-пропанола зависят от содержания спирта. В зависимости от молярной доли 2-пропанола наблюдается монотонное изменение растворимости и смещений К-полос в электронных спектрах поглощения нитро соединений. Между данными характеристиками и кинетическими параметрами реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов сохраняются линейные зависимости. Переход от водно-спиртовых сред к водным растворам спиртов, содержащим добавки кислоты или основания, приводит к нарушению подобных линейных зависимостей.

Ключевые слова: нитробензолы, гидрогенизация, 2-пропанол, скорость, адсорбция, уксусная кислота, гидроксид натрия, скелетный никель

При описании кинетики реакций жидкок-фазной гидрогенизации органических соединений на переходных металлах – катализаторах достаточно часто используют механизм Лэнгмюра – Хиншельвуда, согласно которому в элементарном химическом акте принимают участие адсорбированные молекулы реагирующих веществ, на стадиях адсорбции устанавливается равновесие, а лимитирующую является стадия химического превращения [1, 2]. При гидрогенизации замещенных нитробензолов также используют приближение о независимой адсорбции реагирующих веществ. Справедливость такого подхода обосновывается стерическими факторами, а также возможностью адсорбции молекул водорода на активных центрах поверхности гетерогенного катализатора, расположенных в промежутках между адсорбированными молекулами гидрируемого соединения [3].

Согласно закону действующих поверхностей [1], скорость гетерогенно-катализитической реакции r_i отвечает уравнению:

$$r_i = k_i a_R a_{H_2}$$

где a_R и a_{H_2} – величины адсорбции гидрируемого соединения и водорода; k_i – константа скорости элементарного химического акта.

Для простоты описания гетерогенно-катализитических реакций достаточно часто принимается, что поверхность катализатора является энергетически однородной и равнодоступной, также предполагается преимущественное участие в реакции гидрогенизации одной формы адсорбированного водорода. Хотя последнее положение маловероятно, так как в литературе экспериментально и теоретически обосновывается наличие

молекулярных и атомных форм водорода, связанных активными центрами поверхности катализатора [4-6].

Определение величин адсорбции органических соединений непосредственно в условиях проведения реакций жидкокомплексной гидрогенизации достаточно непростая задача. В первую очередь, это связано с определением текущих концентраций всех продуктов реакции при условии высокой чувствительности аналитического контроля. В целом ряде работ предлагалось оценивать величины адсорбции органических соединений, и как следствие, скорость реакции, исходя из значений различных характеристик: по анодным смещениям потенциала катализатора ($\Delta\phi$) [7] или К-полос в электронных спектрах поглощения ароматических соединений ($\Delta\nu$) [8], по значениям констант Гамета (σ) [9] или энергий низших свободных молекулярных орбиталей (E_{HOMO}) [10]. Предполагая пропорциональную зависимость между перечисленными характеристиками и величинами адсорбции органических соединений, в работах [7-10] обсуждались линейные зависимости между $\ln k - f(\Delta\phi)$, $\ln k - f(E_{HOMO})$, $\ln k - f(\sigma)$, $\ln r - f(\Delta\phi)$, $E_{HOMO} - f(\sigma)$. К сожалению, данные о величинах адсорбции органических соединений, их изменении под влиянием растворителя и взаимосвязи с кинетическими параметрами гетерогенно-катализитических реакций в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования кинетических закономерностей реакций гидрогенизации 4-нитрофенола (4НФ), 4-нитроанилина (4НА) проводили в водных растворах 2-пропанола на скелетном никеле-

вом катализаторе в реакторе с интенсивным перемещением жидкой фазы при атмосферном давлении водорода [11]. В ходе кинетического исследования измеряли объемы поглощенного водорода во времени. В качестве кинетической характеристики реакционной способности нитросоединений использовали значения наблюдаемых констант скоростей реакций, которые рассчитывали по наблюдаемым скоростям поглощения водорода по методике [11]. Статистическая обработка результатов экспериментальных данных показала, что погрешности в определении величин наблюдаемых констант скоростей k_H не превышали 15%.

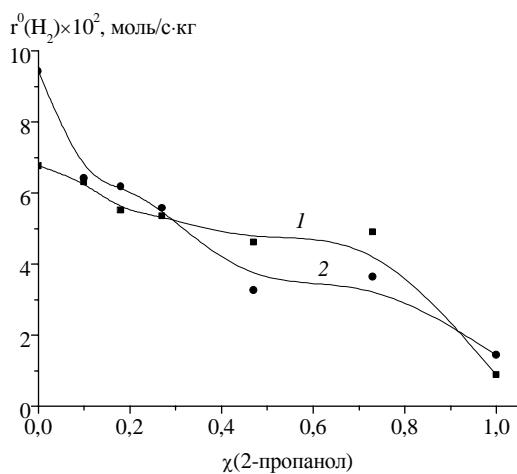


Рис. Зависимость скорости гидрогенизации 4НА (1) и 4НФ (2) от состава растворителя 2-пропанол-вода, Т=298 К, средний размер частиц катализатора 2 мкм [12,13]

Fig. Dependence of the rate of hydrogenation of 4-nitroaniline (1) and 4-nitrophenol (2) on the solvent composition of 2-propanol-water, T = 298 K, the average size of catalyst particles is 2 μm [12,13]

На рисунке представлены зависимости наблюдаемых скоростей реакций гидрогенизации

4НА и 4НФ от мольной доли 2-пропанола. Характерно, что в области протяженных водно-спиртовых структур ($\chi_2 = 0.07 \div 0.75$), скорости монотонно возрастают с уменьшением мольной доли спирта [12, 13].

Совершенно иной характер изменения выше перечисленных характеристик наблюдается при проведении реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов в водных растворах спирта, содержащих добавки гидроксида натрия или кислоты. Экспериментально установлено, что введение гидроксида натрия в водный раствор 2-пропанола приводит к росту наблюдаемой скорости реакции гидрогенизации нитрогруппы, в то время как присутствие кислоты в составе растворителя вызывает ее снижение [14]. Как отмечалось выше, причиной этого может быть изменение величин адсорбции гидрируемого соединения под влиянием добавки.

В табл. 1 приведены значения констант Гамета (σ), смещений потенциала катализатора ($\Delta\phi$) и значения наблюдаемых скоростей реакций жидкофазной гидрогенизации *пара*-изомеров замещенных нитробензолов (r_i) в водных растворах этанола на платиновой черни [15]. Аналогичные данные получены для палладиевой черни и скелетного никелевого катализатора [16-17].

Анализ данных, приведенных в табл.1, свидетельствует о том, что в водном растворе спирта (растворитель I) для нитробензолов, характеризующихся более высокими значениями констант Гамета (4-нитробензойная кислота и 4-нитробензальдегид), наблюдается монотонный рост анодного смещения потенциала катализатора и наблюдаемой скорости реакции. По сравнению с нейтральной средой, в присутствии как гидроксида натрия (растворитель II), так и хлорводо-

Влияние состава растворителя на анодные смещения потенциала катализатора и скорости реакций гидрогенизации *пара*-изомеров замещенных нитробензолов [15-17]

Table 1. Effect of solvent composition on shifts of anodic potential of catalyst and on the reaction rate of hydrogenation of *para*-isomers of substituted nitrobenzene [15-17]

Растворитель	σ	I*		II**		III***	
		$\Delta\phi, \text{мВ}$	$r_i, \text{см}^3/\text{мин}$	$\Delta\phi, \text{мВ}$	$r_i, \text{см}^3/\text{мин}$	$\Delta\phi, \text{мВ}$	$r_i, \text{см}^3/\text{мин}$
Нитробензойная кислота	0.25	440	10.0	350	3.0	190	2.8
Нитробензальдегид	0.20	410	10.5	470	5.2	240	0.0
Нитробензол	0.00	200	6.5	300	3.4	140	2.6
Нитротолуол	-0.18	170	5.5	230	3.9	120	2.8
Нитрофенол	-0.38	260	3.0	180	1.8	130	2.0
Нитроанилин	-0.65	140	2.0	280	3.7	100	2.0

Примечание: I * – этанол-вода (50 об. % спирта), II** – этанол-вода-НaOH (50 об. % спирта, 0,1 М), III*** – этанол-вода-HCl (50 об. % спирта, 0,1 М)

Note: I * – ethanol-water (50 vol.% alcohol), II ** – ethanol-water-NaOH (50% vol. alcohol, 0.1 M), III *** – ethanol-water-HCl (50 vol. % alcohol, 0.1 M)

родной кислоты (растворитель III), изменение значений смещений потенциала катализатора и наблюдаемых скоростей реакций гидрогенизации для всех изученных соединений носят хаотический характер. В целом, можно констатировать, что наиболее высокие скорости гидрогенизации замещенных нитробензолов характерны для растворителя I, а более низкие – для растворителя III.

При переходе от нейтральной среды к растворителям, содержащим добавки, более резкое уменьшение скоростей изученных реакций гидрогенизации наблюдается для нитробензолов, имеющих электроноакцепторные заместители – для 4-нитробензальдегида и 4-нитробензойной кислоты.

По мнению авторов работ [15-17], наличие электроноакцепторных заместителей способствует росту адсорбционной способности замещенных нитробензолов. Именно для данных соединений характерны более высокие значения смещений потенциала катализатора и более низкие значения энергий НСМО [10]. Согласно [18], адсорбция нитрогруппы на поверхности переходных металлов сопровождается переносом электрона с ВЗМО катализатора на НСМО связи N - O. Действительно, проведенные квантово-химические расчеты для изомеров нитрофенола и нитробензойных кислот [19] показали, что энергетическое средство катализатора и гидрируемого нитросоединения растет по мере уменьшения энергий НСМО последнего.

Согласно данным табл. 1, введение кислоты в водный раствор спирта сопровождается уменьшением анодного смещения потенциала катализатора и наблюдаемых скоростей восстановления замещенных нитробензолов по сравнению с растворителем, содержащим гидроксид натрия.

В табл. 2 приведены результаты проведенных нами исследований по определению значений смещения К-полос в электронных спектрах поглощения растворов 4НА и 4НФ (относительно гексана) ($\Delta\lambda$), растворимости (C_s) и наблюдаемых констант скоростей (k_h) реакций гидрогенизации 4НА и 4НФ на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола (0.68 м.д. спирта) с добавками гидроксида натрия и уксусной кислоты. Как следует из полученных результатов, при переходе от нейтрального растворителя к водным растворам 2-пропанола с добавками уксусной кислоты или гидроксида натрия четкие взаимосвязи между k_h и $\Delta\lambda$, а также между $\Delta\lambda$ и C_s или k_h и C_s не прослеживаются.

Не исключено, что изменение наблюдавшихся констант скоростей реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов под влиянием вводи-

мой добавки обусловлено различной реакционной способностью органического соединения.

Таблица 2

Влияние состава растворителя на константы скорости реакций гидрогенизации 4-нитрофенола и 4-нитроанилина на скелетном никеле, растворимость и смещение К-полос в ЭСП растворов данных соединений

Table 2. Effect of solvent composition on the reaction rate constants of hydrogenation of 4-nitrophenol and 4-nitroaniline on skeletal nickel, solubility and the shift of K-bands in the EAS of the solutions of these compounds

Растворитель	$\Delta\lambda$, нм	C_s , г/100 см ³	k_h , с ⁻¹
4-Нитроанилин			
2-пропанол – вода – NaOH (0.01 М)	53 ± 1	40 ± 2	148
2-пропанол – вода	57 ± 1	37 ± 1	84
2-пропанол – вода – CH ₃ COOH (0.01 М)	59 ± 1	38 ± 1	45
4-Нитрофенол			
2-пропанол – вода – NaOH (0.01 М)	119 ± 2	–	39
2-пропанол – вода	26 ± 1	–	58
2-пропанол – вода – CH ₃ COOH (0.01 М)	29 ± 1	–	17

Известно [20], что в присутствии кислот возможно протонирование аминогрупп органических соединений. Как следует из данных табл.2, положение максимумов поглощения 4НА в нейтральном растворителе и растворителе с добавкой уксусной кислоты совпадают в пределах погрешности измерений, лишь в присутствии гидроксида натрия наблюдается небольшое гипсохромное смещение положения максимума поглощения относительно гексана. Таким образом, можно полагать, что реакционная способность 4НА под влиянием добавки не должна существенно измениться. В то время наблюдаемые скорости гидрогенизации 4НА изменяются практически на порядок при переходе от нейтрального растворителя к растворителю с добавкой гидроксида натрия.

В отличие от 4НА, электронные состояния молекул 4НФ в водном растворе 2-пропанола с добавкой гидроксида натрия претерпевают существенные изменения. Наличие интенсивного батохромного смещения в ЭСП поглощения 4НФ свидетельствует о росте комплементарности молекул вследствие их ионизации. Тем не менее, константы скоростей реакций гидрогенизации 4НФ в нейтральном растворителе и в растворителе с добавкой гидроксида натрия отличаются не столь существенно – примерно в 1,5 раза. Напротив, константы скоростей реакций гидрогенизации 4НФ в нейтральной среде и растворителе с добавкой уксус-

ной кислоты отличаются более чем в 3 раза, в то время как положение максимумов поглощения в электронных спектрах поглощения совпадают в пределах погрешности определения. Предварительная оценка растворимости 4НФ в исследуемых растворителях показала, что его растворимость в водных растворах 2-пропанола без добавок и с добавкой уксусной кислоты близка, в присутствии гидроксида натрия, напротив резко возрастает.

Таким образом, установленные экспериментальные факты в сопоставлении с данными литературы по кинетике реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов, свидетельствуют о том, что оценка их величин адсорбции в водных растворах спирта, содержащих добавки, не может быть проведена по смещениям потенциала катализатора или по изменению растворимости, или смещению максимумов поглощения в ЭСП растворов.

Вопрос о взаимосвязи величин адсорбции нитробензолов и скоростей реакций гидрогенизации остается невыясненным. Не исключено, что различные скорости и константы скоростей реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов в смешанных растворителях, содержащих добавки гидроксида натрия и кислоты, обусловлены изменением количественного соотношения индивидуальных форм водорода, связанных активными центрами поверхности катализатора. Для ответа на поставленные вопросы необходимо определение величин адсорбции органических соединений и водорода непосредственно в условиях реакции гидрогенизации в водных растворах спирта с добавками кислоты и основания и сопоставление полученных значений с кинетическими параметрами реакции.

ЛИТЕРАТУРА

- Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия. 1979. 352 с.;
Kiperman S.L. Fundamentals of chemical kinetics in heterogeneous catalysis. M.: Khimiya. 1979. 352 p. (in Russian).
- Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига. 2004. С. 15–31;
Krylov O.V. Heterogeneous catalysis. M.: Akademkniga. 2004. P. 15-31 (in Russian).
- Гельштейн А.И., Садовский А.С., Аветисов А.К. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 3. С. 581-589;
Gelbshteyn A.I., Sadovskiy A.S., Avetisov A.K. // Kinetika i Kataliz. 1972. V. 13. N 3. P. 581-589 (in Russian).
- Падюкова Г.Л., Пушкирева Г.А., Фасман А.Б. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 7. С. 963-966;
Padyukova G.L., Pushkareva G.A., Fasman A.B. // Electrokhimiya. 1984. T. 20. N 7. P. 963-966 (in Russian).
- Harris J. // J.Appl. Phys. A. 1988. V. 47. N 1. P. 63-71.
- Барбов А.В., Улитин М.В., Лукин М.В. // Сб. тр. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. ИГХТУ. 2005. С. 147-172;
- Barbov A.V., Ulitin M.V., Lukin M.V. // Col. Problems of thermodynamics of surface phenomena and adsorption. Ivanovo. ISUCT. 2005. P. 147-172 (in Russian).
- Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука. 1979. 246 с.;
Sokolskiy D.V. Hydrogenation in solutions. Alma-Ata: Nauka. 1979. 246 p. (in Russian).
- Комаров С.А., Гостикин В.П., Белоногов К.Н. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 1937-1939;
Komarov S.A., Gostikin V.P., Belonogov K.N. // Zhurn. Phys. Khimii. 1978. V. 52. N 8. P. 1937-1939 (in Russian).
- Финкельштейн А.В., Реутов Г.А., Кузьмина З.М. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. Вып. 5. С. 1223-1228;
Finkelsteiny A.V., Reutov G.A., Kuzmina Z.M. // Kinetika i Kataliz. 1976. V. 17. N 5. P. 1223-1228 (in Russian).
- Лефедова О.В., Коифман О.И., Смирнова И.В. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново. ИГХТУ. 2009. С. 218-247;
Lefedova O.V., Koifman O.I., Smirnova I.V. Problems of Thermodynamics of surface phenomena and absorption. Ivanovo. ISUCT. 2009. P. 218-247 (in Russian).
- Нищенкова Л.Г. Исследование кинетики восстановления *p*-нитрофенолята натрия на пористых катализаторах водородом в жидкой фазе. Дис. ... к.х.н. Иваново. ИГХТУ. 123 с.;
Nischenkova L.G. The kinetics of reduction of sodium *p*-nitrophenolate on porous catalysts with hydrogen in the liquid phase. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 123 p. (in Russian).
- Нуреев Р.М., Комаров А.А., Лефедова О.В., Улитин М.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 15-19;
Nureev R.M., Komarov A.A., Lefedova O.V., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 15-19 (in Russian).
- Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Шутенко О.С. // Сб. тр. Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1976. С. 51-55;
Gostikin V.P., Nishchenkova L.G., Shutenko O.C. // Col. Problems of Kinetics and Catalysis. Ivanovo. 1976. P. 51-55 (in Russian).
- Кротов А.Г., Лефедова О.В., Комаров А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 10. С. 89-93;
Krotov A.G., Lefedova O.V., Komarov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 10. P. 89-93 (in Russian).
- Шмонина В.П. // Кинетика и катализ. Алма-Ата. 1966. Т. 14. С. 78-105;
Shmonina V.P. // Kinetika und Katalys. Alma-Ata. 1966. V. 14. P. 78-105 (in Russian).
- Шмонина В.П., Абдрахманова Р.М. // Журн. орг. химии. 1964. Т. 34. С. 868-875;
Shmonina V.P., Abdrrakhmanova R.M. // Zhurn. Org. Khimii. 1964. V. 34. P. 868-875 (in Russian).
- Шмонина В.П. // Журн. орг. химии. 1964. Т. 34. С. 2020-2026;
Shmonina V.P. // Zhurn. Org. Khimii. 1964. V. 34. P. 2020-2026 (in Russian).
- Скляров А.В. // Сб. тр. Проблемы кинетики и катализа. М.: Нauка. 1975. С. 238-260;
Sklyarov A.V. // Col. Problems of Kinetics and Catalysis. M.: Nauka. 1975. P. 238-260 (in Russian).
- Смирнова И.В. Кинетика реакций гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола на скелетном никелевом катализаторе в водно-спиртовых средах. Автореф. дис. ... к.х.н. Иваново. ИГХТУ. 2010. 16 с.;

Smirnova I.V. Kinetics of the hydrogenation reactions of isomers of nitrobenzoic acid and nitrophenol on skeletal nickel catalyst in aqueous-alcoholic solutions. Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2010. 16 p. (in Russian).

20. Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Белоногов К.Н. // Сб. тр. Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1976. № 3. С. 57-60;
Gostikin V.P., Nishchenkova L.G., Belonogov K.N. // Col.: Problems of Kinetics and Catalysis. Ivanovo. 1976. N 3. C. 57-60 (in Russian).

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

УДК 537.528:541.15

А.А. Исакина, Д.А. Шутов, А.С. Коновалов, А.В. Борисов, Е.С. Бобкова, В.В. Рыбкин

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕСТРУКЦИИ СУЛЬФОНОЛА В ЖИДКОМ КАТОДЕ РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: shutov@isuct.ru

Исследована кинетика распада сульфонола (алкилбензолсульфоната натрия) в его водных растворах, являющихся жидким катодом разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе. Изучено влияние тока разряда и концентрации исходного раствора на степень деструкции сульфонола. На основе данных ИК спектроскопии обработанных растворов сделаны предположения о возможных продуктах разложения вещества.

Ключевые слова: сульфонол, разряд с жидким катодом, кинетика деструкции

ВВЕДЕНИЕ

Методы плазменно-разрядной обработки являются перспективными для применения в локальных системах очистки воды от различного рода органических загрязнений. Как отмечается, в частности, в обзоре [1], достоинствами таких методов является отсутствие химических реагентов, а также возможность эффективного и относительно быстрого разложения таких стойких соединений как фенолы и их производные. В настоящее время исследованы процессы разрушения под действием различного рода плазменно-растворных систем достаточно широкого спектра органических соединений. Среди таковых можно назвать фенол и его производные, простые эфиры, спирты и органические кислоты и т.п. Наиболее популярным инструментом у исследователей является диэлектрический барьерный разряд (ДБР), кроме того есть работы, в которых изучалась деструкция органики под действием диафрагменного разряда, стримерного коронного и тлеющего разрядов. Достаточно подробно информация такого рода систематизирована в работе [1].

Известны также работы, в которых исследовались процессы разрушения поверхностно-активных веществ, являющихся типичными антропогенными загрязнителями сточных вод, таких как лаурилсульфат натрия [2, 3] и сульфонол [4, 5]. В указанных работах деструкция водных растворов СПАВ проводилась действием диэлектрического барьера разряда в атмосфере кислорода. Работ, в которых исследовалось бы действие разрядов другого типа на растворы, в частности, сульфонола, не известно. В то же время ДБР система является не самой простой в конструкции, существуют сложности в определении электрофизических параметров ДБР. С точки зрения простоты реализации, для проведения процессов деструкции органических загрязнений целесообразно попытаться использовать ставшую уже классической конструкцию плазменно-растворной системы, в которой тлеющий разряд постоянного тока горит между металлическим анодом и жидким катодом, расположенным над поверхностью раствора. Именно изучение кинетики деструкции сульфонола в разряде постоянного тока с электролитным катодом и было целью данной работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема экспериментальной установки, использованной в данном исследовании, является типовой для реализации разрядов в системе металл-жидкость, и описана нами ранее в работе [6]. Разряд постоянного тока атмосферного давления в воздухе возбуждали приложением постоянного напряжения между металлическим медным анодом и поверхностью раствора. Межэлектродное расстояние составляло 5 мм. Ток разряда варьировался в диапазоне 20–100 мА, время обработки изменялось в интервале от 30 до 600 с. При изучении кинетики и закономерностей разрушения использовали раствор сульфонола с концентрацией 8 мг/л в бидистиллированной воде. Объем электролита составлял 80 мл. Для каждого набора экспериментальных условий использовали свежую порцию раствора и для учета случайной ошибки проводили не менее 5-ти измерений.

Состав сульфонола, используемого для приготовления растворов определяли с помощью Фурье-ИК спектрометра Avatar 360 FT-IR (“Nicolet”, США). Сухое вещество наносилось на предметное стекло. Анализ полученного ИК спектра показал, что исследуемый объект представляет додецилбензолсульфонат натрия $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$. Качественный состав функциональных групп, образующихся в растворе под действием разряда, также определяли с помощью ИК спектрометрии. Для этого проводилась экстракция обработанного раствора в хлороформ и последующая запись спектра свободной от воды фазы в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} .

Концентрацию сульфонола в исходном и обработанных растворах определяли флуориметрически по интенсивности флюoresценции, возбуждаемой в максимуме полосы поглощения 400 нм. Раствор сульфонола экстрагировался смесью хлороформа с соляной кислотой в присутствии раствора красителя (флуоресцеин). Подробно методика определения концентрации сульфонола описана в [7].

Для определения напряжения горения разряда, и, в итоге, вкладываемой мощности, параллельно электродам через делитель напряжения с полным сопротивлением подключался двухкоординатный самопишущий прибор Н307/2 (Россия) и регистрировалось суммарное падение напряжения на разрядном промежутке и растворе.

Температура раствора в ходе эксперимента контролировалась с помощью остеклованной медь-константановой термопары, погруженной в раствор вне зоны разряда на глубину 1 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты исследования кинетики и степени разложения сульфонола под действием разряда. В пределах погрешности эксперимента кинетическую кривую можно описать законом первого кинетического порядка по концентрации сульфонола $C = C_0 \exp(-kt)$ с эффективной константой скорости равной $k = (4.78 \pm 0.75) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (коэффициент парной корреляции 0.998). На рис. 2 показаны значения суммарной мощности, вкладываемой в разряд, и температуры раствора. В процессе обработки раствора его температура растет, достигая стационарного значения $\sim 80^\circ\text{C}$ при временах порядка 200 с. Прямой корреляции между температурой раствора и кинетикой деструкции сульфонола нет. Так, если кинетическая кривая описывается экспоненциальной зависимостью, то температурная кривая с коэффициентом парной корреляции 0.97 представляет собой зависимость степенную. Экстремум на временной зависимости мощности обусловлен временем отклика системы измерения после зажигания разряда в результате прямого пробоя разрядного промежутка, и временем установления стационарного режима горения разряда.

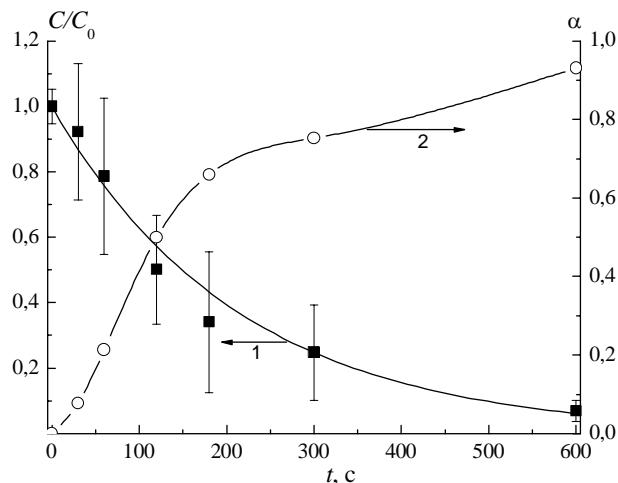


Рис. 1. Кинетика разложения сульфонола (C/C_0) и его степень разложения (α). C_0 – начальная концентрация. Линия 1 – уравнение 1-го кинетического порядка с константой скорости $(4.78 \pm 0.75) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Линия 2 дана для наглядности. Ток разряда 40 мА

Fig. 1. Destruction kinetics (C/C_0) and the destruction degree (α) of the sulfonol. C_0 – initial concentration. Line 1 – 1st order equation rate constant is $0.00478 \pm 0.00075 \text{ s}^{-1}$. Line 2 is given for view only. Discharge current is 40 mA

Средняя подводимая мощность за время горения разряда составила 74 Вт (отметим, что обработка 1 литра раствора в одном реакторе потребует времени чуть более 2 часов при потребленной мощности $\sim 0.15 \text{ кВт}\cdot\text{час}$). Расчет энергетической эффективности разложения сульфонола

в начальный момент времени (то есть на исходную концентрацию $1.38 \cdot 10^{19} \text{ л}^{-1}$) дает величину 0.001 молекулы на 100 эВ, что по порядку величины сравнимо со значениями, полученными в [4] для исходной концентрации сульфонола 5 мг/л. Степень разложения сульфонола достигает 93 % при времени обработки 10 минут. Отметим, что в работе [4] в ДБР таких высоких степеней деструкции удавалось достичь лишь в присутствии катализаторов.

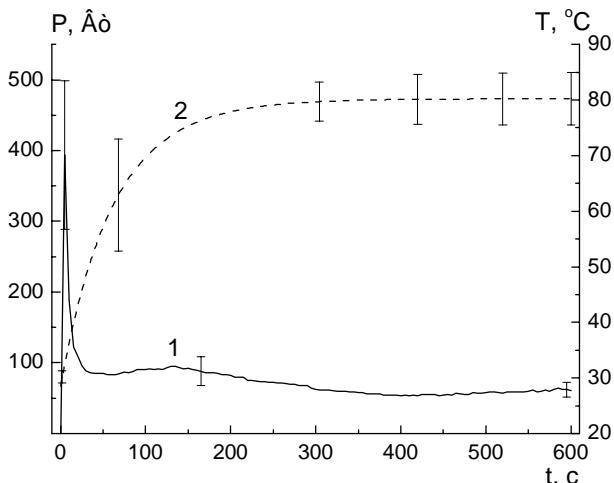


Рис. 2. Мощность, подводимая к системе (1) и температура раствора (2) в зависимости от времени обработки раствора.

Ток разряда 40 мА

Fig. 2. Discharge power (1) and solution temperature (2) as a function of the treatment time. Discharge current is 40 mA

Представляется также интересным сравнить эффективность двух типов разряда – ДБР и тлеющего, не только с точки зрения энергоэффективности, но и с прикладной стороны. К сожалению, в работе [4] не приводится в явном виде скорость обработки раствора, однако, дается время контакта раствора с зоной разряда (8 с), длина разрядной трубы (12 см), диаметр внутреннего электрода (0.8 см) и толщина слоя раствора (0,01 см) при мощности разряда 10 Вт. Для таких условий проведения эксперимента скорость обработки раствора составляет величину ~0.04 мл/с, то есть для обработки 1 литра раствора в одном реакторе потребуется более 7 часов при суммарной потребленной мощности ~0.073 кВт·час. Таким образом, можно сделать вывод о том, что как по своей энергоэффективности, так и по практической ценности, процесс деструкции сульфонола в разряде постоянного тока с жидким катодом не уступает ДБР.

На рис. 3 представлена зависимость концентрации и степени разложения сульфонола при обработке его растворов при различных токах разряда, и, соответственно, при различных мощностях, вкладываемых в разряд. Рост вкладываемой мощности приводит к увеличению степени

разложения вещества, достигая при токе разряда 100 мА величины в 99%. Очевидно, что скорость разложения лимитируется скоростью образования активных частиц, обеспечиваемых разрядом, таких как H , OH^{\cdot} , сольватированные электроны, H_2O_2 и H^+ . Известны работы [8], в которых показан рост концентрации пероксида водорода с ростом тока разряда в аналогичной плазменной системе, где в качестве катода использовалась дистиллированная вода.

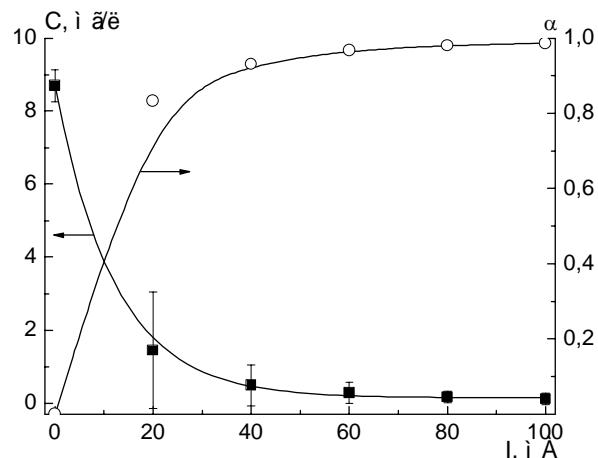


Рис. 3. Концентрация сульфонола (C) и его степень разложения (α) после обработки раствора при различных токах разряда. Время обработки 10 мин

Fig. 3. Sulfonol concentration (C) and destruction degree (α) as a function of the discharge current. Treatment time is 10 min

Следует отметить, что при больших вкладываемых мощностях (при токе разряда более 60 мА) происходит интенсивное испарение раствора. То есть интенсификация процесса деструкции сульфонола за счет увеличения вкладываемой в разряд мощности имеет ограничение, обусловленное потерей раствора.

Установлено влияние концентрации исходного раствора на процесс деструкции сульфонола в растворе. Соответствующие результаты показаны на рис. 4. Рост концентрации исходного раствора приводит к снижению степени разложения сульфонола с величиной ~90 % при концентрации менее 10 мг/л до 65 % при концентрации в сотни мг/л. Очевидное объяснение наблюдаемой закономерности заключается в том, что рост концентрации приводит к дефициту активных частиц в растворе, под действием которых происходит деструкция сульфонола. Этот дефицит может возникать как вследствие того, что все активные частицы, генерируемые в растворе под действием разряда, оказываются задействованы в целевом процессе деструкции, либо существенным становится канал их взаимодействия с продуктами разрушения сульфонола.

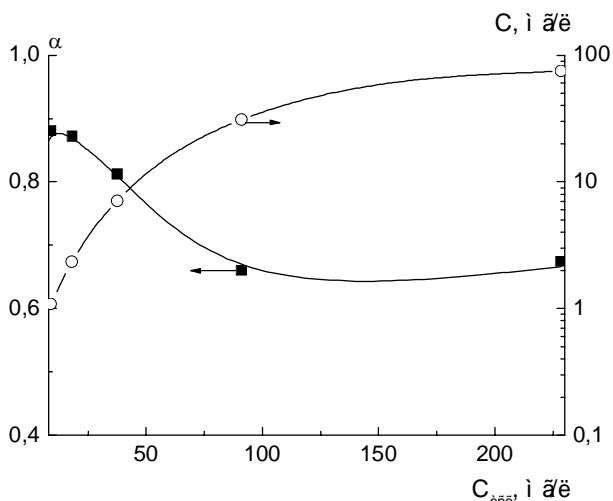


Рис. 4. Концентрация сульфонола (C) и его степень разложения (α) как функция концентрации исходного раствора ($C_{\text{исх}}$).

Время обработки 10 мин, ток разряда 40 мА
Fig. 4. Sulfonol concentration (C) and destruction degree (α) as a function of initial concentration ($C_{\text{исх}}$). Treatment time is 10 min, discharge current is 40 mA

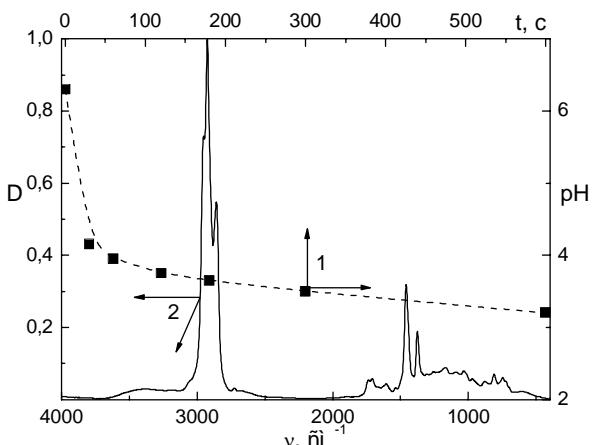


Рис. 5. Водородный показатель (рН) обработанного раствора в зависимости от времени обработки (1), оптическая плотность обработанного в течение 10 мин и экстрагированного в хлороформ растворя (2). Ток разряда 40 мА

Fig. 5. pH value of the solution as the function of the treatment time (1) and absorbance of the solution after 10 min of treatment (2). Discharge current is 40 mA

Также был проведен качественный анализ состава продуктов деструкции сульфонола в растворе методом ИК спектроскопии. Отметим, что обработка раствора приводит к значительному изменению его водородного показателя с величины 6.3 для исходного раствора до значения рН 3.2, что соответствует весьма кислой среде (рис. 5). Оптическая плотность обработанного раствора приведена на рис. 5. Идентификация полос проводилась по [9]. Наиболее интенсивными в спектре являются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям С–Н групп в алифатических углеводородах ($2924, 2858 \text{ cm}^{-1}$). Широкая

слабая полоса в диапазоне волновых чисел $3650-3100 \text{ cm}^{-1}$ отвечает валентным колебаниям свободных ОН-групп, ОН-групп, связанных внутримолекулярной водородной связью, концевых ОН-групп и водородным связям с участием спиртовых гидроксильных групп. Следует отметить также широкую полосу слабой интенсивности, состоящую из ряда плохо разрешенных полос, связанных с колебанием карбонильных групп в различном окружении ($\nu=1560-1760 \text{ cm}^{-1}$). Из них можно выделить $\nu=1738 \text{ cm}^{-1}$ (предельные сложные эфиры), $\nu=1709 \text{ cm}^{-1}$ (предельные карбоновые кислоты). Достаточно интенсивные полосы при 1459 и 1376 cm^{-1} могут отвечать как деформационным колебаниям С–Н групп в составе алифатической части, так и таковыми в составе ароматических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы (Госконтракт №14.B37.21.1175) и гранта РФФИ (проект № 12-02-31074_a).

ЛИТЕРАТУРА

- Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 3; Bobkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 3 (in Russian).
- Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Рыбкин В.В., Смолина Е.А. // Изв.вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 115; Bobkova E.S., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Smolina E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 115 (in Russian).
- Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. N 4. P. 703.
- Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. N 1. P. 97.
- Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Иванцова Н.А., Исакина А.А., Квиткова Е.Ю., Рыбкин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 110; Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Isakina A.A., Kvitkova E.Yu., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 4. P. 110 (in Russian).
- Shutov D., Ivanov A., Smirnov S., Rybkin V. // Publ. Astron. Obs. Belgrade. 2010. V. 89. P. 273.
- ПНД Ф 14.1:2:4.158-2000. Методика выполнения измерений массовой концентрации анионоактивных поверхностно-активных веществ в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Москва. 2000; PND F 14.1:2:4.158-2000. Method for measuring mass concentration of anion-active surfactants in samples of natural, drinking and sewage waters with the fluorimetric method on analyzer of liquid Fluorat-02. M. 2000 (in Russian).

8. Рыбкин В.В., Титов В.А., Чумадова Е.С., Шикова Т.Г.
 // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51.
 Вып. 11. С. 29;
Rybkin V.V., Titov V.A., Chumadova E.S., Shikova T.G.
 // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008.
 V. 51. N 11. P. 29 (in Russian).
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во
 иностр. лит-ры. 1957. 444 с.
Bellami L. Infrared spectra of molecules. M.: Izdatelstvo
 inostrannoiy literatury. 1957. 444 p. (in Russian).

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники,
 кафедра промышленной экологии

УДК 66.097.3:546.763

А.А. Ильин, Ю.М. Комаров, Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин, А.Н. Железнова

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ Al-Zn-Cu КАТАЛИЗАТОРОВ, ИХ АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

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

Показана возможность механохимического синтеза Al-Zn-Cu катализаторов путем механохимической активации оксидов меди и цинка с карбонатом аммония с последующим добавлением $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Изучено влияние промотирующих добавок гидротермальной и термической обработкой массы. Исследована активность и селективность образцов в реакции конверсии CO с водяным паром в водород.

Ключевые слова: Al-Zn-Cu катализаторы, механохимический синтез, конверсияmonoоксида углерода

В производстве аммиака стадию низкотемпературной конверсии monoоксида углерода водяным паром в водород осуществляют на медьсодержащих катализаторах. На [1] эксплуатационные свойства сложных многокомпонентных каталитических систем, какими являются медьсодержащие оксидные катализаторы, существенное влияние оказывает способ приготовления. Методы получения низкотемпературных медьсодержащих катализаторов основаны на формировании сначала промежуточной фазы, которая позволяет в условиях термической обработки синтезировать высокодисперсную оксидную систему [2].

Имеющиеся литературные данные не содержат однозначной информации о том, какие соединения меди предшествуют активному и стабильному состоянию катализатора в процессе эксплуатации, однако одним из основных условий синтеза высокоактивного катализатора многие авторы считают максимальную гомогенизацию компонентов каталитической композиции [3]. Предполагают, что кластеры ионов меди распределены в матрице кристаллов оксида цинка,

имеющих нарушение структуры за счет примесных анионов. При этом образование смешанных гидроксокарбонатов меди-цинка с распределением меди в октаэдрических пустотах гидроксильных пакетов на ранних стадиях приготовления дает возможность при прокаливании получать смешанные Cu-Zn оксиды [4]. Причем механическая активация является одним из наиболее эффективных методов синтеза, позволяющих существенно повысить скорость химического взаимодействия в гетерогенных системах.

Поскольку существующие методы приготовления медьсодержащих катализаторов базируются на использовании процессов осаждения и характеризуются сложной, многостадийной схемой производства, в данной работе показана возможность механохимического синтеза алюмо-цинк-медного катализатора, не уступающего аналогам, приготовленным традиционными способами.

С этой целью необходимо подробно исследовать фазовый состав промежуточных химических соединений, позволяющий целенаправленно осуществлять синтез той или иной структуры

активного компонента. Кроме того, на катализаторах конверсии CO помимо основной реакции протекает и ряд побочных, продуктами которых являются: метанол, ацетальдегид, этанол и др. [6]. Присутствие их в конвертированном газе нежелательно ибо приводит к ухудшению качества синтез-газа и парового конденсата, который должен повторно использоваться в производстве. Поэтому весьма актуальной является задача разработки катализатора низкотемпературной конверсииmonoоксида углерода, обеспечивающего минимальную концентрацию побочных продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

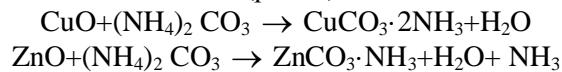
Синтез катализатора проводили в вибрационной мельнице АГО-2 путем механической активации порошков оксидов меди, цинка и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в присутствии карбоната аммония и добавок карбонатов лантаноидов [5]. В качестве мелющих тел использовали медные шары диаметром 7 мм. Соотношение массы обрабатываемых веществ к массе мелющих тел составляло 1:6. Рентгенофазный и рентгеноструктурный анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_{α} -излучения. Термогравиметрический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter с анализом газовой фазы на ИК-Фурье спектрометре TENSOR-27 Bruker Optics. Каталитическую активность образцов испытывали в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром в водород на установке проточного типа. Исходная газовая смесь имела состав (% об.): CO – 12, CO₂ – 9, P₂ – 55, N₂ – остальное. Соотношение пар:газ=1. Объемная скорость газа 10000 час⁻¹. Катализатор фракции 0,5–0,25 мм предварительно восстанавливали газовой смесью 50 % H₂, 50 % He. Анализ конденсата на содержание примесей выполнялся на хроматографе «Кристалл Люкс».

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совершенствование существующих технологий получения катализаторов связано с разработкой новых нетрадиционных методов приготовления и поиском доступных и дешевых источников сырья. Метод механохимического синтеза позволяет использовать различные источники сырья, сократить стадийность производства и повысить его экологичность за счет снижения количества использованной воды.

Поскольку непосредственный механохимический синтез (MXC) катализаторов из оксидов металлов затруднен и является непригодным для промышленного использования необходимо исследовать MXC катализатора через промежуточ-

ные соединения меди и цинка [3]. Установлено, что при твердофазном взаимодействии оксидов меди и цинка с карбонатом аммония протекает синтез кристаллических соединений углекислых аммиакатов металлов (рис. 1):



В условиях механической активации часть карбонатов аммония разлагается:

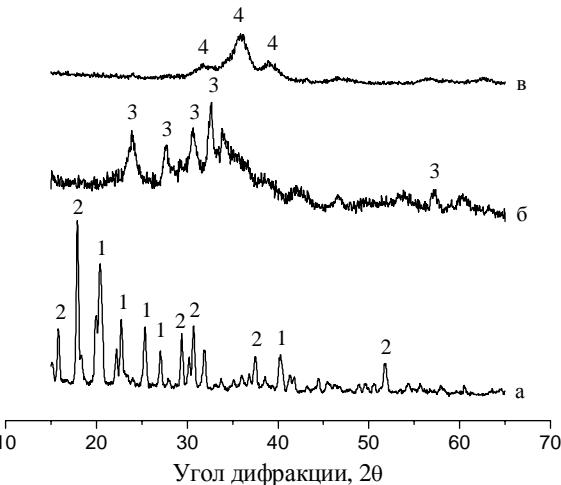
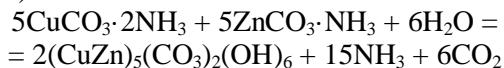


Рис. 1. Рентгенофазные дифрактограммы синтезированных образцов: а – фазовый состав после МХА, б – фазовый состав после ГТО, в – фазовый состав после прокаливания, 1 - $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{NH}_3$, 2 - $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, 3 - $(\text{CuZn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, 4 - $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 1. The diffraction patterns of the synthesized samples:
a - phase composition after the mechano-chemical treatment,
b - the phase composition after TRP; c - phase composition after annealing, 1 - $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{NH}_3$, 2 - $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$,
3 - $(\text{CuZn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, 4 - $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Кинетические закономерности синтеза аммиакатов меди и цинка исследования при проведении реакции оксидов цинка и меди с карбонатом аммония в планетарной, вибрационной и шаровой мельницах. Выход продукта зависит от энергонапряженности применяемого оборудования и достигает максимального значения в планетарной мельнице в течение 10 мин, вибрационной – 30 мин, а шаровой в течение 20 часов. Важным фактором, обеспечивающим высокую скорость реакции при взаимодействии оксидов меди и цинка с карбонатом аммония, является величина реакционной поверхности. Механическая активация смеси приводит к образованию реакционной и дефектной поверхности фаз, которая постоянно обновляется за счет удаления образовавшихся аммиакатов меди и цинка, что обеспечивает протекание реакции в кинетической области и исключает диффузию реагентов через слой продукта. Термическая обработка системы, состоящей из аммиакатов меди и цинка приводит к образова-

нию смеси индивидуальных оксидов меди и цинка, обладающих низкой катализитической активностью. Поэтому на втором этапе стадии смешения систему подвергают гидротермальной обработке при температуре 60–100°C. При этом происходит постоянное удаление аммиаката и углекислого газа, разрушение аммиакатов и образование гидроксокарбонатного соединения меди и цинка со структурой природного минерала аурихальцита (рис. 1):



Таким образом, синтез двойных солей гидроксокарбонатов меди и цинка при взаимодействии оксидов металлов с карбонатом аммония реализуется в два этапа. На первом происходит образование аммиакатов меди и цинка, на втором в ходе процесса МХС углекислые аммиакаты меди и цинка при обработке паром образуют аурихальцит. При этом возможна также гидратация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и его взаимодействие с гидроксокарбонатом меди и цинка.

Термолиз полученного гидроксокарбонатного соединения приводит к формированию высокодисперсной оксидной композиции с распределением с распределением ионов металлов в матрице оксида цинка [4]. Исследование процесса разложения гидроксокарбоната меди и цинка с помощью методов термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии показывает, что процесс протекает в две стадии с выделением CO_2 и H_2O и завершается при 400°C (рис. 2):

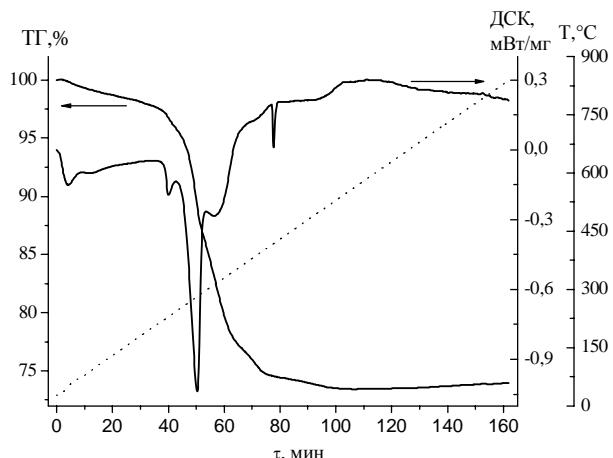
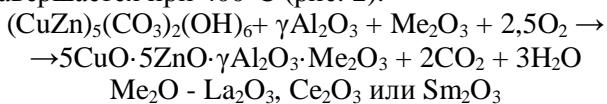


Рис. 2. Термограмма разложения гидроксокарбоната меди и цинка

Fig. 2. The thermogram of decomposition of copper and zinc carbonates hydroxide

Активность катализатора, в котором имеются дефекты, несколько выше его активности в

равновесном состоянии. Степень повышения активности зависит от количества избыточной энергии, запасаемой в дефектах и влияющей на катализитические свойства вещества через изменение термодинамических потенциалов. Это количество определяется физико-химической природой катализитически активных мест. Неравновесные структурные и фазовые состояния катализаторов, возникающие в процессе их приготовления, должны подвергаться обжигу в ходе реакции, и катализаторы должны переходить в стационарное состояние.

Таблица 1
Состав и катализитическая активность образцов
Table 1. Structure and catalytic activity of samples

№ обр.	Состав катализатора, %	Зависимость константы скорости ($\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{с}$) от состава катализатора, при 220°C
1	CuO – 52; ZnO - 32; Al ₂ O ₃ - 16	53,7
2	CuO – 42; ZnO - 42; Al ₂ O ₃ - 15; La ₂ O ₃ - 1	54,7
3	CuO – 42; ZnO – 42; Al ₂ O ₃ - 14; La ₂ O ₃ - 2	55,1
4	CuO – 42; ZnO – 42; Al ₂ O ₃ – 15; Ce ₂ O ₃ – 1	55,4
5	CuO – 42; ZnO – 42; Al ₂ O ₃ – 14; Ce ₂ O ₃ – 2	55,8
6	CuO – 42; ZnO – 42; Al ₂ O ₃ – 15; Sm ₂ O ₃ – 1	56,5
7	CuO – 42; ZnO – 42; Al ₂ O ₃ - 14; Sm ₂ O ₃ - 2	57,6
По пром. технологии	CuO - 42; ZnO - 42; Al ₂ O ₃ - 16	56,5

Таблица 2
Содержание побочных продуктов в конденсате, мг/л
Table 2. Contents of by-products in the condensate, mg/L

№ образца	метанол	милформиат	метилацетат	ацетальдегид	1-бутиanol	1-пропанол	Σ
1	15,7	1,64	1,05	0,02	0,91	0,59	19,91
2	3,0	1,13	0,88	-	0,21	0,23	5,59
3	2,6	1,14	0,79	-	0,15	0,16	4,84
4	2,4	1,34	0,77	-	0,11	-	4,62
5	2,1	0,85	0,69	-	0,08	-	3,72
6	1,9	1,02	0,73	-	0,12	-	3,77
7	1,6	0,40	0,52	-	-	-	2,52
По пром. технологии	16,0	2,83	1,31	0,41	0,69	0,89	22,13

Конверсия оксида углерода является обратимой и экзотермической реакцией. Взаимодействие оксида углерода с водяным паром происходит только в присутствии катализаторов и температуре, при которой можно осуществлять процесс, и определяется их активностью. Нижний предел температуры определяется условиями конденсации водяного пара.

Одной из основных характеристик катализических систем является активность. Под ней подразумевается степень взаимодействия катализатора на скорость протекания реакции, характеризующаяся количеством прореагировавших веществ, отнесенным к единице массы или объема. Следует отметить, что наряду с активностью катализаторов большое значение имеет и их селективность, которая оценивалась нами по содержанию побочных примесей в конденсате. В производстве аммиака конденсат возвращается в систему парообразования и является источником экономии сырья и энергетических ресурсов. При возврате конденсата сокращаются затраты на предварительную подготовку и обессоливание воды и сокращаются потери тепла и продолжительность стадии продувки. Содержание органических примесей в нем не должно превышать 15 мг/л. Для испытания была приготовлена с использованием вибрационной мельницы серия образцов Al-Zn-Cu катализаторов. В качестве промотирующих добавок использовали карбонаты лантана, церия, самария (табл. 1, 2). Результаты испытаний образцов с добавками лантаноидов показали, что их введение практически не влияет на величину катали-

тической активности, которая оценивается по величине константы скорости реакции конверсии CO и находится в пределах 53,7 - 57,6 см³/г·с. Анализ экспериментальных данных позволяет также заключить, что введение в состав Al-Zn-Cu системы оксидов лантана, церия и самария позволяет уменьшить содержание нежелательных органических примесей в конденсате с 22,13 до 2,52 мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство аммиака. / Под ред. В.П. Семенова. М.: Химия. 1985. 368 с.; Production of ammonia. / Ed. V.P. Semenov. M.: Khimiya. 1985. 368 p. (in Russian).
2. Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Широков Ю.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып. 9. С. 61-64; Smirnov N.N., Ilyin A.P., Shirokov Yu.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1990. V. 33. N 9. P. 61-64 (in Russian).
3. Комаров Ю.М. Механохимический синтез оксидных катализаторов в активных газовых средах для низкотемпературной конверсииmonoоксида углерода. Дис. ... к.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2006. 149 с.; Komarov Y.M. Mechanochemical synthesis of oxide catalysts in the active gas environments for low-temperature conversion of carbon monoxide. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2006. 149 p. (in Russian).
4. Кетчик С.В., Плясова Л.М., Юрьева Т.М. // Изв. СО АН СССР. Сер. химия. 1984. Вып. 1. № 2. С. 36-40; Ketchik S.V., Plyasova L.M., Yurieva T.M. // Izv. SO AN SSSR. Ser. Khim. 1984. V. 1 N 2. P. 36-40 (in Russian).
5. Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А. // Кинетика и Катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 1-6; Ilyin A.P., Smirnov N.N., Ilyin A.A. // Kinetika i Katalis 2006. V. 47. N 6. P. 1-6 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра технологии неорганических веществ

М.С. Солодов, А.С. Солодов, Е.С. Соболева, С.Г. Кошель

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТЫ-ДОПАНТА НА АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАНИЛИНА

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: solodow.m@yandex.ru, solodov2010@gmail.com, es.soboleva@mail.ru, koshelsg@ystu.ru

Проведены коррозионные исследования полианилина, допированного неорганическими и органическими кислотами. Определены коррозионные токи для полианилиновых покрытий.

Ключевые слова: полианилин, коррозия, коррозионный потенциал, ток коррозии, двойной защитный механизм

Ежегодные потери металла от коррозии сопоставимы с вложениями России в наиболее крупные отрасли промышленности. В связи с этим актуальна проблема противокоррозионной защиты металлических конструкций, находящихся длительное время в эксплуатации [1]. Выделяют три основных пути решения этой проблемы. Первый – изоляция металла полимерными покрытиями, накладывающими диффузионные ограничения на протекание коррозионных процессов; второй – обработка поверхности металла низкомолекулярными веществами, приводящая к пассивированию, ингибированию или образованию на поверхности плотных, нерастворимых пленок; третий – катодная поляризация металла, устраняющая его анодное растворение [1].

В области практики и теории защиты металлов от коррозии в последнее время появились новые направления. Одно из них – создание и исследование электропроводящих полимеров, ингибирующих коррозию многих металлов, в том числе и железа. Согласно существующей в настоящее время точке зрения, эти материалы способны заменить широко используемые экологически опасные пигменты пассивирующего типа на основе хроматов и свинца [2].

Целью данной работы явилось проведение коррозионных исследований полианилина, допированного неорганическими и органическими кислотами, в коррозионно-активной среде с помощью электрохимических методов, а также определение влияния кислоты-допанта на коррозионные свойства полианилина.

Механизм антикоррозионной защиты полианилина достаточно интересен. Нанесение полианилинового покрытия на поверхность металла приводит в действие двойной защитный механизм. В результате благородно-металлических свойств полианилина, он сдвигает коррозионный потенциал поверхности металлов, таких как железо, сталь, медь, алюминий и цинк в анодную об-

ласть. В результате металл становится более защищенным от коррозии. Параллельно с этим происходит сложный ряд реакций в пограничном слое между полианилином и металлом, приводящим к формированию гомогенного, тонкого, но плотного, пассивного слоя металлического оксида (Fe_2O_3 на железе или стали). При этом металлический оксидный слой проявляет пассивное поведение относительно коррозийных систем и формирует химический и физический барьер, который является очень стойким к коррозии [3]. При этом в реакции с поверхностью металла полианилин действует как катализатор окисления металла, другими словами, полианилин гарантирует почти неограниченную доступность к созданию или восстановлению пассивного слоя металла [2].

Для коррозионных испытаний полианилин был получен электрохимическим методом [4]. В качестве кислот-допантов были использованы серная, фосфорная, щавелевая и *n*-толуолсульфоновая кислоты. Полученный полианилин тщательно промывали сначала в дистиллированной воде, затем в ацетоне и сушили. Далее готовился раствор полианилина следующим образом: пестиком в ступке полианилин перетирали в порошок, который затем растворяли в диметилсульфоксиде. Полученный раствор полианилина фильтровали через стеклянную вату, затем – через фильтровальную бумагу. Покрытие полианилина наносилось на поверхность подложки (сталь марки Ст-3) путем погружения ее в раствор полианилина.

Антикоррозионная защита полианилинового покрытия может быть улучшена путем предварительной обработки поверхности подложки специальными соединениями. Соединения, полезные для этой цели, могут быть определены как те соединения, которые одновременно связываются химически, либо ковалентной или ионной связью с поверхностью металлической подложки и полианилином. Особенно предпочтительными для предварительной обработки являются такие со-

единения как хелатообразователи - соединения, в которых атомы образуют более одной координационной связи с металлом, в частности динатриевая соль этилендиаминетрауксусной кислоты (трилон Б). Предварительная обработка проводилась путем нанесения водного раствора трилона Б концентрацией 10 г/л на поверхность подложки, при этом перед покрытием полианилином растворитель удалялся с поверхности подложки посредством сушки.

В результате потенциодинамических исследований установлено, что сдвиг потенциала коррозии зависит как от условий получения полианилина, так и от состава полианилинового покрытия. На рис. 1 представлены поляризационные кривые стали с полианилиновым покрытием, из которых следует, что антакоррозионная способность комплексов полианилина зависит от типа допиравшего компонента в полимере. Наибольшее смещение потенциала в положительную область, а, следовательно, и лучший защитный эффект, наблюдается при нанесении покрытия, содержащего полианилин, допированный серной и фосфорной кислотой, и чуть меньше – щавелевой, *n*-толуолсульфоновой кислотой, и недопированный полианилин.

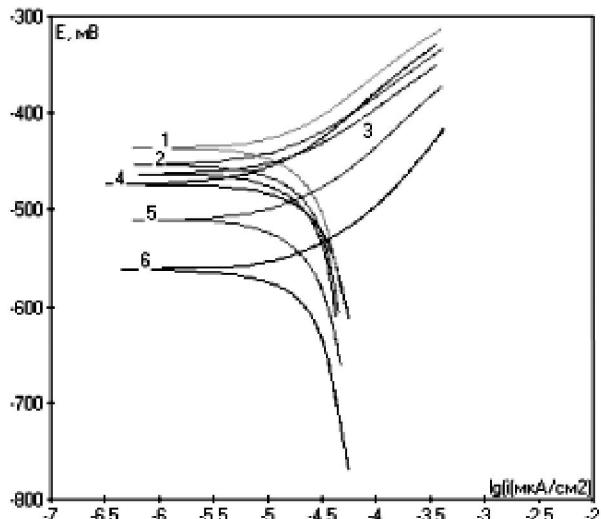


Рис. 1. Поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl: 1- сталь-ПАН- H_2SO_4 ; 2- сталь-ПАН- $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2$; 3- сталь-ПАН-основание; 4- сталь-ПАН- H_3PO_4 ; 5- сталь-ПАН-*p*-ТСК; 6- сталь

Fig. 1. Polarization curves obtained with a 3% solution of NaCl:
1- steel-polyaniline (PAN)- H_2SO_4 ; 2- steel-PAN- $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2$; 3- steel-PAN-base; 4- steel-PAN- H_3PO_4 ; 5- steel-PAN-*p*-toluenesulfonic acid (TSC); 6- steel

Результаты, представленные в таблице, показывают, что при нанесении покрытий как недопированного полианилина, так и допированного разными кислотами наблюдается уменьшение скорости коррозии.

Наименьший ток коррозии, который на 40% меньше чем у стали, наблюдался при допировании полианилина фосфорной кислотой, а так же близкие к этому значению имеют допированный щавелевой кислотой полианилин и недопированный полианилин. Полианилин, содержащий в структуре больше окисленных фрагментов, сдвигает потенциал коррозии сильнее, что говорит о большей способности данного полианилина пассивировать поверхность металла.

Таблица
Результаты поляризационных исследований
Table. The results of polarization studies

	$E_{\text{кор}} \text{ мВ}$	$i_{\text{кор}} \text{ мА/см}^2$
Без ПАН	-562	5,03
ПАН- $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2$	-451	4
ПАН- H_3PO_4	-473	3,16
ПАН- <i>p</i> -ТСК	-511	4,81
ПАН- H_2SO_4	-435	4,92
ПАН	-462	4,21

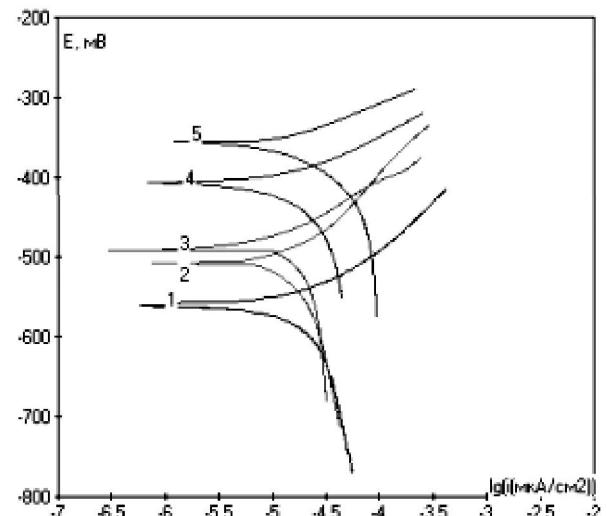
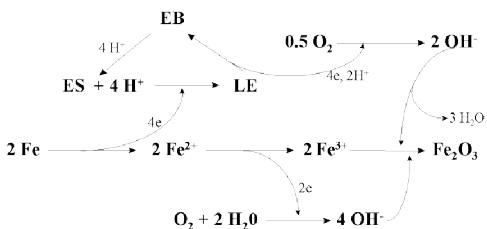


Рис. 2. Поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl: 1- сталь; 2- сталь-ПАН-*p*-ТСК; 3- сталь-ПАН- H_2SO_4 ; 4- сталь-ПАН- H_2SO_4 с выдержкой в воде; 5- сталь-ПАН-*p*-ТСК с выдержкой в воде

Fig. 2. Polarization curves obtained with a 3% solution of NaCl:
1- steel; 2- steel-PAN-*p*-TSA; 3- steel-PAN- H_2SO_4 ; 4- steel-PAN- H_2SO_4 with exposure to water; 5- steel-PAN-*p*-TSA with exposure to water

Металл с полианилиновым покрытием может быть запасирован в результате контакта с кислородсодержащей водой. Одной минуты достаточно для достижения равновесного потенциала, при этом реакция пассивации останавливается. В присутствии воды полианилин превращается из зеленой формы (соль эмеральдина - ES) в желтую (лейкоэмальдин - LE). Обратная реакция окисления с участием кислорода приводит к регенерации исходного протонированного эмеральдина. В нейтральной среде происходит также образование непротонированной голубой формы

(основание эмеральдина - EB). Реакции, приводящие к пассивации металла, суммированы в реакционной схеме:



Из рис. 2 видно, что после минутной выдержки металла с полианилиновым покрытием в воде происходит смещение потенциала в анодную область на 100–200 мВ. Отсюда видно, что сдвиг потенциала в анодную область является не причиной пассивирования поверхности стали, а ее следствием.

Таким образом установлено, что тип допирующего компонента в полианилине влияет на антикоррозионные свойства полимера. Показано,

что наилучшими антикоррозионными свойствами обладает полианилин, допированный фосфорной кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

- Мжачих Е.И., Сухарева Л.В., Яковлев В.С., Вигдорович В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 2. С. 81- 84;
Mzhachikh E.I., Sukhareva L.V., Yakovlev V.S., Vigdorovich V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 2. P. 81-84 (in Russian).
- Лу В.К., Елзенбаумер Р.Л., Весслинг Б. // Синт. мет. 1995. Т. 71. № 1-3. С.2163.;
Lu W.-K., Elenbaumer R.L., Wessling B. // Synth. Met. 1995. V. 71. N 1-3. P. 2163. (in Russian).
- Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2002. 336 с.;
Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Corrosion and Corrosion Protection. M.: Fizmatlit. 2002. 336 p. (in Russian).
- Тарасевич М.Р., Орлов С.Б., Школьников Е.И. Электрохимия полимеров. М.: Наука. 1990. 238 с.;
Tarasevich M.R., Orlov S.B., Shkolnikov E.I. The electrochemistry of polymers. M.: Nauka. 1990. 238 p. (in Russian).

Кафедра общей химической технологии и электрохимического производства

УДК 544.653.2/3

Н.М. Березина, М.И. Базанов, До Нгок Минь, А.С. Семейкин

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 5-(3'-ПИРИДИЛ)-2,3,7,8,12,18-ГЕКСАМЕТИЛ-13,17-ДИЭТИЛПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Cu(II), Co(II) И Fe(III)

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: sky_berezina@rambler.ru

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проведено сравнительное исследование электрохимических и электрокаталитических свойств 5-(3'-пиридилил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфирина ($H_2mono-Py[3]P$) и его комплексов ($M(mono-Py[3]P)$), где $M = Cu(II)$, $Co(II)$, $Fe(III)$ в 0.1M KOH. Установлено влияние количества пиридильных фрагментов и природы металла на характер циклических I,E-кривых, значения редокс-потенциалов и электрокаталитическую активность соединений в реакции ионизации молекулярного кислорода.

Ключевые слова: вольтамперометрия, порфирины, электровосстановление, молекулярный кислород

Порфирины это удивительные макроциклы, которые создала природа в процессе эволюции для осуществления своих важнейших биологических, фотохимических и ферментативных функций. Реакции окисления – восстановления относятся к числу важнейших реакций порфиринов и их комплексов. Это связано с условиями функционирования металлопорфиринов в биологических системах (энергетические процессы, перенос кислорода, окисление органических соединений, разложение H_2O_2) [1, 2].

Металлопорфирины и металлофталоцианины являются высокоэффективными катализаторами

рами многих реакций окисления и восстановления [3, 4]. Наиболее подробно изучен случай гетерогенного электрокатализа порфиринами – восстановление молекулярного кислорода. Развитие этих работ связано с решением важных задач, в частности, с заменой драгоценных металлов и созданием экономических электрохимических источников энергии нового поколения [3-6].

Установлено также, что окисление (восстановление) металлокомплексов порфиринов может идти в несколько последовательных одноэлектронных стадий, вплоть до образования четырехзарядных ионов. В ряде исследований указы-

вается место локализации электронов, принимаемых комплексом (лиганд или металл) [7-8]. Следует отметить, что последовательность процессов окисления или восстановления металлокомплексов порфирина существенным образом зависит от их строения [9-13].

Анализ литературы показывает, что исследования электрохимических свойств производных пиридилилпорфина и их металлокомплексов выполнены преимущественно в неводных средах [7, 14-18]. Данные по электрокатализической активности ряда соединений порфиринов в литературе отсутствуют. Поэтому целью настоящего исследования является изучение электрохимических превращений и электрокатализического поведения монопиридилилпорфирина и его металлокомплексов методом ЦВА в щелочном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 5-(3'-пиридилил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфирина (**I**) осуществлялся по следующей методике: к раствору 1.18 г (5.14 ммоль) 4,4'-диметил-3,3'-диэтилдипирролиметана и 1.26 г (10.26 ммоль) 2-формил-3,4-диметилпиррола в 60 мл бутанола при комнатной температуре и перемешивании прибавили 5.0 мл концентрированной бромистоводородной кислоты и затем 5.8 мл (6.6 г, 61.7 ммоль) 3-пиридин карбальдегида. Смесь кипятили, охлаждали, разбавляли водой и отгоняли бутанол с водяным паром. Осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе. Высушенный осадок растворяли в хлористом метилене и хроматографировали на силикагеле. Элюент – хлористый метилен. Элюат упаривали и порфирин осаждали метанолом, отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали. Выход: 0.75 г (27.7%).

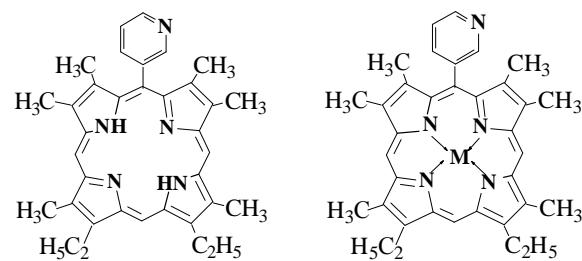
Металлопорфирины синтезировали из порфирина (**I**) по методикам, описанным ранее [19].

Электрохимические и электрокатализические исследования были выполнены методом циклической вольтамперометрии в водном растворе едкого калия (0.1 М) квалификации «х.ч.». Воду, применяемую для исследований, двукратно перегоняли непосредственно перед опытом и очищали согласно рекомендациям [20]. Фиксация потенциалов катодных ($E_{\text{кат}}$) и анодных ($E_{\text{ан}}$) максимумов для наблюдаемых процессов осуществлялась с точностью ± 0.005 В с использованием компьютера. Значения окислительно-восстановительных потенциалов определялись как средние из серии 5-6 параллельных опытов ($E_{\text{ред/ок}} = \frac{E_{\text{кат}} + E_{\text{ан}}}{2}$).

Относительная погрешность в определении значений редокс-потенциалов не превышала 3%. Значения потенциалов приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Описание методик измерений окислительно-восстановительных потенциалов и оценка электрокатализической активности соединений приведены в [21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В отличие от исследованных ранее нами порфириновых соединений [19,21], изученные соединения имеют один пиридильный фрагмент в мезо-положении порфина. Причем, как видно из приведенных структурных формул соединений (рис. 1), атом азота в пиридильном заместителе находится в *meta*-положении, а в β -положениях порфирина присутствуют алкильные заместители.



$M = \text{Cu(II), Co(II), Fe(III)}$

(**I**)

(**II**) (**III**) (**IV**)

Рис. 1. Структурные формулы исследованных порфириновых соединений

Fig. 1. Structural formulas of investigated porphyrins compounds

Для сравнительного анализа электрохимического поведения исследованных монопиридилилпорфиринов и их металлокомплексов в табл. 1 представлены значения редокс-потенциалов для всех наблюдаемых процессов.

Полученные результаты позволили установить ряд закономерностей электрохимического и электрокатализического поведения исследованных соединений.

В атмосфере аргона на циклических I,E -кривых для свободного лиганда наблюдаются три стадии процесса электровосстановления (процесс I-III, табл. 1). Процесс I связан с присоединением первого электрона в π -электронную систему макроцикла и образованием моноанионной формы в области потенциалов $-0,692 \div -0,954$ В. Электрохимический процесс в области потенциалов $-1,013 \div -1,125$ В связан с участием пиридильного фрагмента в молекуле пиридилилпорфирина (процесс II). Присоединение третьего электрона и образование трианионной формы (процесс III) наблюдаются в области потенциалов $-1,195 \div -1,314$ В. На

анодной ветви I,E -кривых наблюдаются максимумы обратных электрохимических процессов в областях потенциалов $-0,640 \div -0,520$ В, $-0,770 \div -0,688$ В, $-1,180 \div -1,076$ В соответственно.

Изучение электрохимических свойств комплекса монопиридилпорфина с медью (II) проводилось путем анализа I,E -кривых, полученных в тех же экспериментальных условиях, что и для безметаллического монопиридилпорфирина. Анализ вольтамперных кривых показал, что для $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$ так-

же наблюдаются последовательные восстановления (окисления) органической части молекулы: присоединение (отрыв) электрона с образованием моноанионной (радикальной) формы ($\text{L} \leftrightarrow \text{L}^{\cdot}$), образование дианионной ($\text{L}^{\cdot\cdot} \leftrightarrow \text{L}^{\cdot\cdot}$) и трианионной ($\text{L}^{\cdot\cdot\cdot} \leftrightarrow \text{L}^{\cdot\cdot\cdot}$) форм порфирина (рис. 2). Для комплекса с медью, по сравнению со свободным лигандом, дополнительно наблюдается редокс-процесс при $E = -0,399$ В (табл. 1), отвечающий квазиобратимому электрохимическому процессу $\text{Cu}^{2+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Cu}^+$.

Таблица 1

Окислительно-восстановительные потенциалы для электродов с исследованными соединениями. Скорость сканирования потенциала $V=0.020$ В·с⁻¹

Table 1. Values of redox potentials for the electrodes with investigated compounds. The scan velocity of potential is $V=0.020$ V·s⁻¹

Соединение	Процесс $\text{M}^{n+} \leftrightarrow \text{M}^{(n-1)+}$			Процесс I $\text{L} \leftrightarrow \text{L}^{\cdot}$			Процесс II $\text{L}^{\cdot} \leftrightarrow \text{L}^{2-}$			Процесс III $\text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{L}^{3-}$		
	$E_{\text{кат}},$ В	$E_{\text{ан}},$ В	$E_{\text{ред/ок}},$ В	$E^{\text{I}}_{\text{кат}},$ В	$E^{\text{I}}_{\text{ан}},$ В	$E^{\text{I red/ox}},$ В	$E^{\text{II}}_{\text{кат}},$ В	$E^{\text{II}}_{\text{ан}},$ В	$E^{\text{II red/ox}},$ В	$E^{\text{III}}_{\text{кат}},$ В	$E^{\text{III}}_{\text{ан}},$ В	$E^{\text{III red/ox}},$ В
$\text{H}_2 \text{ mono-Py}[3]\text{P}$	-	-	-	-0.861	-0.600	-0.731	-1.065	-0.727	-0.896	-1.233	-1.160	-1.196
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$	-0.459	-0.338	-0.399	-0.838	-0.595	-0.717	-1.087	-0.729	-0.908	-1.222	-1.147	-1.185
$\text{Co}^{\text{II}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$	0.168	0.324	0.246	-0.716	-0.565	-0.640	-1.107	-	-	-	-	-
$\text{ClFe}^{\text{III}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$	-0.340*	-0.240*	-0.290*	-0.710	-0.340	-0.530	-1.030	-	-	-	-	-
	-0.860	-0.550	-0.710									

Примечание: * - значения потенциалов при введении в систему молекулярного кислорода

Note: * - values of potentials at introduction to system of molecular oxygen

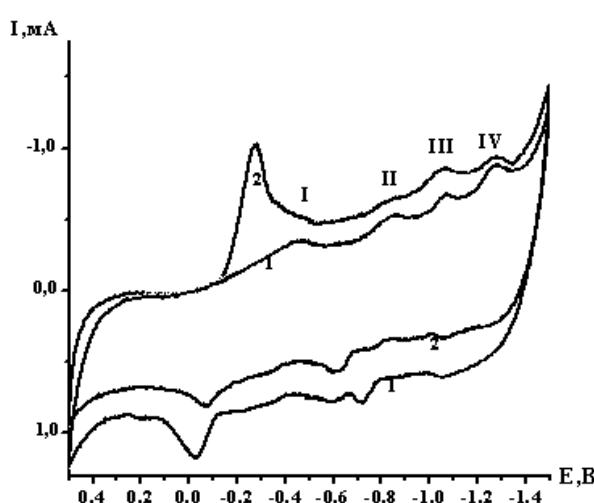


Рис. 2. I,E -кривые, полученные на электроде с $\text{Cu}\text{-mono-Py}[3]\text{P}$. Скорость сканирования 0.020 В·с⁻¹: 1- Ar, 2- полное насыщение электролита молекулярным кислородом
Fig. 2. I,E -curves for the electrode with $\text{Cu}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$. The scan velocity is 0.020 V·s⁻¹: 1- Ar, 2- complete saturation of electrolyte by molecular oxygen

Отличительной особенностью электрохимического поведения комплекса с кобальтом (табл. 1) является то, что на I,E -кривых в атмосфере аргона мы смогли обнаружить не все электрохимические процессы, которые наблюдали для безметаллического соединения и медного комплекса порфирина.

При введении в активную массу электрода комплекса $\text{Co}^{\text{II}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$ на вольтамперных кривых в исследуемой области потенциалов, наряду с электрохимическими процессами в порфириновом макрокольце, обнаружен обратимый процесс окисления (восстановления) по центральному иону металла. В области потенциалов (0,5 \div 0,0) В наблюдается пара максимумов, которая,

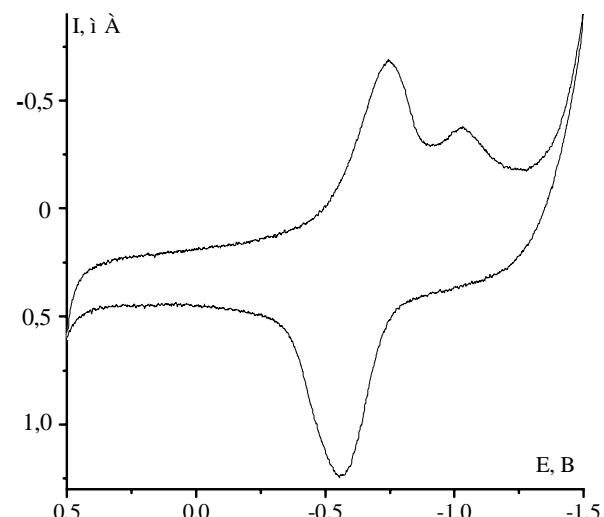


Рис. 3. I,E -кривая для электрода с $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$. $V=0.020$ В·с⁻¹ при продувке аргоном
Fig. 3. I,E -curves for the electrode with $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$. $V=0.020$ V·s⁻¹ at argon blow

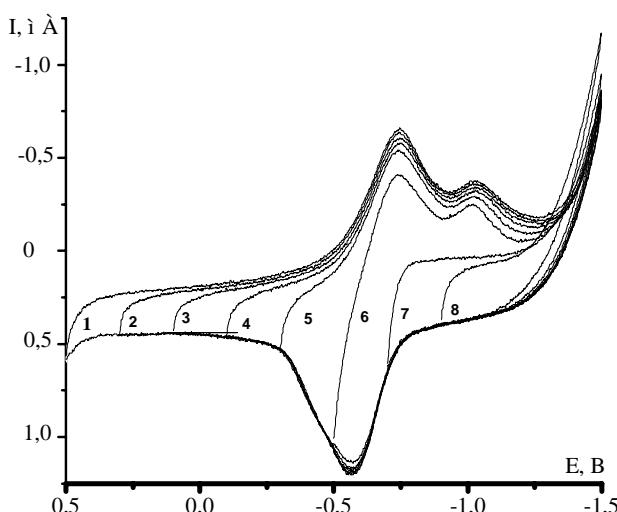


Рис. 4. I,E-кривые для электрода с $\text{ClFe}^{\text{III}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$ при различных диапазонах измерений по потенциалу, В: 1- (0,5÷-1,5); 2- (0,3÷-1,5); 3- (0,1÷-1,5); 4- (-0,1÷-1,5); 5- (-0,3÷-1,5); 6- (-0,5÷-1,5); 7- (-0,7÷-1,5); 8- (-0,9÷-1,5). $V=0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Ar
 Fig. 4. I,E-curves for the electrode with $\text{ClFe}^{\text{III}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$ at different ranges of potential changing B: 1- (0.5÷-1.5); 2- (0.3÷-1.5); 3- (0.1÷-1.5); 4- (-0.1÷-1.5); 5- (-0.3÷-1.5); 6- (-0.5÷-1.5); 7- (-0.7÷-1.5); 8- (-0.9÷-1.5). $V=0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Ar

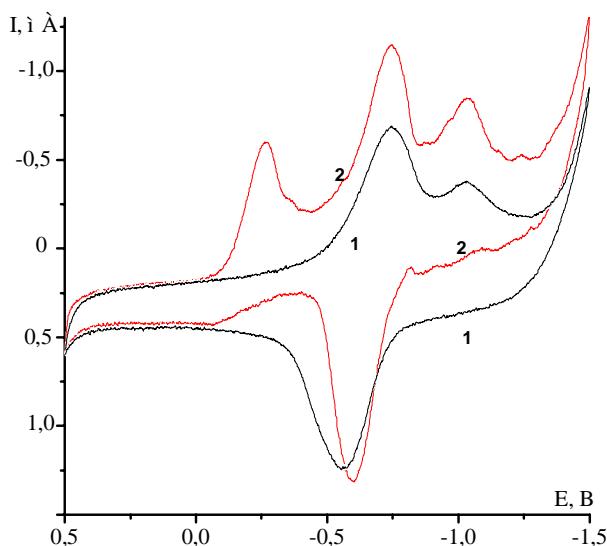


Рис. 5. I,E-кривые для электрода с $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$ при $V=0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. 1-Ar; 2- продувка электролита кислородом в течение 40 мин
 Fig. 5. I,E-curves for the electrode with $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$ at $V=0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. 1-Ar.; 2 - oxygen blow during 40 min

согласно литературным данным, может быть связана с обратимым протеканием процесса $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$ ($E_{\text{red}/\text{ox}}=0.246 \text{ В}$). Следует подчеркнуть, что указанный переход наблюдался и для других кобальтсодержащих комплексов порфирина [19,21]. Анализ данных показал, что смещение наблюдаемого значения редокс-потенциала для указанного перехода в область положительных значений (на $\sim 35 \text{ мВ}$) по сравнению с соединениями тетрапиридилилпорфирина [19, 21] свиде-

тельствует о более легком протекании процесса окисления по центральному иону металла. Следует особо отметить тот факт, что для комплекса монопиридилилпорфина с кобальтом - $\text{Co}^{\text{II}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$ процесс катодного выделения H_2 происходит уже при потенциале -1.15 В , поэтому на циклических I,E-кривых третий электронный переход, связанный с образованием трианионной формы, не мог быть зафиксирован.

Для комплекса $\text{ClFe}^{\text{III}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$ интерпретация электрохимического поведения несколько осложнена. На первый взгляд (рис. 3), на I,E-кривой наблюдаются два катодных и один анодный максимумы. Проведение дополнительных исследований по влиянию диапазона изменения потенциала (рис. 4) и введения с систему молекулярного кислорода (рис. 5), позволило дать более детальный анализ наблюдаемых электрохимических превращений. Было замечено, что зафиксированные максимумы имели значительно большее уширение по сравнению с индивидуальными электронными переходами, для которых ширина максимума на полувысоте составляла величину не более 180 мВ. Одновременно с этим на катодных и анодных волнах наблюдались дополнительные предплечья, либо максимумы скрытой формы. Все это говорило о том, что наблюдаемые нами катодные и анодные максимумы отвечают не индивидуальным процессам, а представляют собой комбинацию двух и более электрохимических стадий, протекающих при близких значениях редокс-потенциалов. Разложение катодных и анодных токов на Гауссы составляющие позволило установить реальную картину электрохимических превращений. При отдувке электролита аргоном на катодной части I,E-кривой для электрода с $\text{ClFe}^{\text{III}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$ были выделены три, а для анодной – две составляющие (рис. 6), которые сформировали соответствующие пары для редокс-процессов (табл. 1).

Наряду с исследованием электрохимического поведения монопиридилилпорфинон в щелочном растворе, выполнен эксперимент по изучению процесса электровосстановления молекулярного кислорода на электродах, модифицированных $\text{H}_2\text{topo-Py}[3]\text{P}$ и его комплексами с $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$.

При введении в электролит газообразного кислорода (рис. 4) на катодной части I,E-кривой, полученной для комплекса с медью, наблюдается дополнительный интенсивный максимум тока в области потенциалов $(-0,1 \div -0,4) \text{ В}$, который отвечает процессу электровосстановления молекулярного кислорода. Аналогичные зависимости были получены и для других соединений.

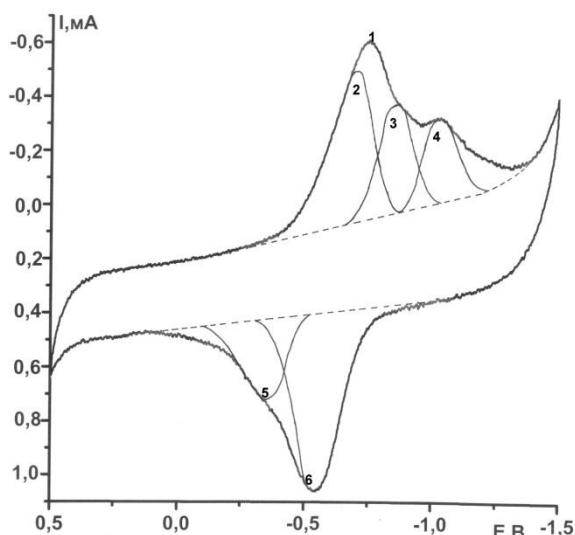


Рис. 6. Разложение катодных и анодных токов на Гауссова составляющие для Fe(mono-Py[3]P). 1 – результирующая, 2- катодный процесс I, 3 – катодный процесс $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{1+}$, 4 – катодный процесс II, 5- анодный процесс I, 6- анодный процесс $\text{Fe}^{1+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$

Fig. 6. Deconvolution of cathodic and anodic currents on Gaussian components for $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$. 1 – resultant curve, 2- cathodic process I, 3 – cathodic process $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{1+}$, 4- cathodic process II, 5- anodic process I, 6- anodic process $\text{Fe}^{1+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$

Из данных табл. 2 видно, что по сравнению с безметалльным соединением, для комплексов этот максимум смешен в область положительных значений потенциалов. Это свидетельствует о том, что комплексы проявляют более высокое деполяризующее действие на указанный процесс, а значит, они обладают более высокой электрокаталитической активностью. В численном выражении это может быть зафиксировано по значениям потенциала полуволны для процесса электровосстановления молекулярного кислорода ($E_{1/2}(\text{O}_2)$). Подробно указанный подход в оценке электрокаталитической активности соединений был описан ранее [9].

Таблица 2

Значение потенциалов полуволн и эффективного числа электронов (n) для процесса электровосстановления молекулярного кислорода при $V=0,020 \text{ B}\cdot\text{c}^{-1}$. $C_{\text{кон}}=0,1 \text{ M}$

Table 2. The value of half-wave potentials and effective number of electrons (n) in process of electroreduction of molecular oxygen at $V=0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. $C_{\text{кон}}=0,1 \text{ M}$

Соединение	$E_{1/2}(\text{O}_2)$, В	n
$\text{H}_2\text{mono-Py}[3]\text{P}$	-0.222±0.005	2.3 ± 0.1
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$	-0.203±0.005	2.6 ± 0.1
$\text{Co}^{\text{II}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$	-0.092±0.005	3.9 ± 0.1
$\text{ClFe}^{\text{III}}(\text{mono-Py}[3]\text{P})$	-0.150±0.005	3.1 ± 0.1
УТЭ	-0.300±0.005	2.0 ± 0.1

Важной характеристикой процесса электровосстановления молекулярного кислорода мо-

жет служить также количество электронов (n), участвующих в реакции.

С целью выяснения механизма протекания процесса электровосстановления молекулярного кислорода (2-х или 4-х электронный), с использованием уравнения Рэндлса – Шевчика (1) [22] был выполнен расчет количества электронов из вольтамперных кривых для различных скоростей сканирования:

$$i_p = 272n^{3/2}SC_A D_A^{1/2}V^{1/2}, \quad (1)$$

где i_p – максимальный ток (ток пика), (А); S – поверхность электрода, (см^2); C_A – растворимость вещества А, ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$); D_A – коэффициент диффузии, ($\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$); V – скорость сканирования, ($\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$).

В расчетах были использованы следующие значения параметров, входящих в уравнение: $S = 0,64 \text{ см}^2$; $C(\text{O}_2) = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; $D(\text{O}_2) = 2,601 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. Рассчитанные значения n приведены в табл. 2.

Анализ данных свидетельствует о том, что процесс электровосстановления молекулярного кислорода для исследованных соединений протекает параллельно по 2-х и 4-х-электронному механизму. Рост электрокатализической активности для изученных соединений связан с изменением механизма по пути направления его преимущественно на 4-х электронное протекание процесса.

Полученные значения потенциалов полуволн для процесса электровосстановления молекулярного кислорода ($E_{1/2}(\text{O}_2)$) и эффективного числа электронов (n) свидетельствуют о симбатности изменения этих величин. Из полученных данных видно, что все изученные порфириновые соединения обладают более высокой электрокаталитической активностью по сравнению с системой без катализатора ($E_{1/2}(\text{O}_2) = -0.300 \text{ В}$). Высокая эффективность наблюдается как для комплексов с кобальтом, так и с железом. Причем электрокаталитическое действие кобальтового соединения монопирилпорфирина значительно выше, чем комплекса с тетрапиридилпорфирином [21]. Этот факт указывает на то, что уменьшение числа электроноакцепторных заместителей (пиридильных фрагментов) и появление электронодонорных (алкильные фрагменты) в молекуле порфирина приводит к существенному росту электрокаталитической активности. Сделанный вывод находится в соответствии с современными представлениями о механизме электрокаталитического действия органических комплексов с металлами на процесс электровосстановления молекулярного кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос. контракт №02.740.11.0253), АВЦП «Развитие

научного потенциала высшей школы 2009-2011 годы» (код проекта 2.1./14169), Российского Фонда фундаментальных исследований (проект №12-03-97542-р_центр_a) и компании «ОПТЭК».

ЛИТЕРАТУРА

1. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука. 1988. 160 с.;
Berezin B.D., Enikolopyan N.S. Metalloporphyrines. M: Nauka. 1988. 160 p. (in Russian).
2. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280с.;
Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrines and phthalocyanines. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).
3. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Катализ и электрокаталит металлопорфиринами. М.: Наука. 1982. 168 с.;
Tarasevich M.R., Radyushkina K.A. Catalysis and electrocatalysis with metalloporphyrines. M.: Nauka. 1982. 168 p. (in Russian).
4. Успехи химии порфиринов. / Под ред. О.А.Голубчикова. Изд.-во НИИ Химии. СПбГУ. 1997, 1999, 2001, 2004, 2007. Т. 1-5;
Uspehi khimii porfirinov / Ed. O.A. Golubchikov. Izd. NII Khimii SPbGU. S. – Petersburg. 1997, 1999, 2001, 2004, 2007. V. 1-5 (in Russian).
5. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.;
Tarasevich M.R. Electrochemistry of carbon materials. M.: Nauka. 1984. 253 p. (in Russian).
6. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Богдановская В.А. Электрохимия порфиринов. М.: Наука. 1991. 312 с.;
Tarasevich M.R., Radyushkina K.A., Bogdanovskaya V.A. Electrochemistry of porphyrines. M.: Nauka. 1991. 312 p. (in Russian).
7. Kadish K.M., Van Caemelbecke E., Royal G. Electrochemistry of metalloporphyrins in non-aqueous media. // In: The porphyrin handbook. / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Acad. Press: New York. 2000. V. 8. P. 1-114.
8. Kadish K.M., Royal G., Van Caemelbecke E., Gueletti L. Metalloporphyrins in non-aqueous media: database of redox potentials. // In: The porphyrin handbook. / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Acad. Press: New York. 2000. V. 9. P. 1-219.
9. Базанов М.И., Петров А.В., Жутаева Г.В., Турчанинова И.В., Andrijewski G., Евсеев А.А. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 11. С. 1396-1404;
Bazanov M.I., Petrov A.V., Zhutaeva G.V., Turchaninova I.V., Andrijewski G., Evseev A.A. // Elektrokhimiya. 2004. V. 40. N 11. P. 1396-1404 (in Russian).
10. Базанов М.И., Петров А.В. Органические комплексы с металлами: электрохимия, электрокатализ, термохимия. Иваново: ИИГПС МЧС России. 2007. 174 с.;
11. Базанов М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 31-40;
Bazanov M.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 31-40 (in Russian).
12. Базанов М.И., Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Петров А.В., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П., Джейзиак А. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 8. С. 912-916;
Bazanov M.I., Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Petrov A.V., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P., Dzheizyak A. // Elektrokhimiya. 1998. V. 34. N 8. P. 912-916 (in Russian).
13. Базанов М.И. Балакирева О.В., Балакирев А.Е., Куряч М.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 9. С. 1113-1117;
Bazanov M.I., Balakireva O.V., Balakirev A.E., Kyrach M.V., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Elektrokhimiya. 2002. V. 38. N 9. P. 1113-1117 (in Russian).
14. Kadish K.M., Dubois D., Barbe J.-M., Guillard R. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 4498-4501.
15. Hariprasad G., Dahal S., Maiya B.G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1996. N 16. P. 3429-3436.
16. Marla S.S., Lee J., Groves J.T. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1997. V. 94. N 26. P. 14243-14248.
17. Stern M.K., Jensen M.P., Kramer K. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 36. P. 8735-8736.
18. Van Caemelbecke E., Derbin A., Hambright P., Garsia R., Doukkali A., Saoiabi A., Ohkudo R., Fukuzumi S., Kadish K.M. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. N 11. P. 3789-3798.
19. Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 32-36;
Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 32-36 (in Russian).
20. Калякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. 408 с.;
Karyakin Yu.V., Angelov I.I. Pure chemical substances. M.: Khimiya. 1974. 408 p. (in Russian).
21. Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Глазунов А.В. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 1. С. 46-51;
Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V. // Elektrokhimiya. 2011. V. 47. N 1. P. 46-51 (in Russian).
22. Майрановский В.Г. Электрохимия порфиринов. / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука. 1987. С. 127-181.
Maiyranskiy V.G. Electrochemistry of porphyrines. Ed. N.S. Enikolopyan. M.: Nauka. 1987. P. 127-181 (in Russian).

Кафедра аналитической химии

О.Н. Щербинина, Н.О Лысенко, Ф.С. Федоров

**ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РАСТВОР
ВИСМУТА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ МЕДИ И СВИНЦА**

(Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета)
e-mail: provodimost@mail.ru

Исследовано влияние длительности предварительной обработки раствора соли висмута в постоянном магнитном поле на кинетику формирования сплавов Bi-Cu, Bi-Pb, Bi-Pb-Cu, Bi-Cu-Sa, Bi-Pb-Sa, Bi-Pb-Cu-Sa методом электрохимического внедрения, рассчитаны диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения, определена стабильность формирующихся фаз.

Ключевые слова: сплавы меди и свинца с висмутом и кальцием, внедрение, кинетика, диффузия, магнитное поле

ВВЕДЕНИЕ

Явления массопереноса и массообмена играют определяющую роль в протекании большинства физико-химических процессов. Для их интенсификации затрачиваются существенные энергетические ресурсы. Магнитное поле является достаточно доступным и дешевым видом энергетического воздействия для получения материалов с заданными свойствами. Широко применяемая в различных областях промышленности, магнитная обработка до настоящего времени не имеет четкой общепринятой теоретической основы. В основном исследовательские работы в данном направлении ведутся на базе накопленных фактов - результатов опытов и внедрений, часто трудновоспроизводимых, и гипотез, порой противоречащих друг другу, которые можно, согласно [1], разбить на три основные группы: 1 – влияние магнитного поля (МП) непосредственно на воду (свойства и структуру); 2 – действие МП на ионы (электролит); 3 – влияние МП на водные системы и процессы, в них протекающие, через ферро- и парамагнитные коллоидные микрочастицы или растворенный в воде молекулярный кислород. Рассмотрение теоретической стороны указанной проблемы затруднено многофункциональностью действия сил магнитного поля, сложностью структурных и энергетических превращений, протекающих на микро- и макроуровне физико-химической системы. В качестве исходной предпосылки для описания наблюдаемых эффектов используется факт, что любая движущаяся заряженная частица взаимодействует с силовыми линиями магнитного поля. Это позволяет связать уравнения электромагнитного поля с уравнениями движения заряженной части-

цы при любых значениях скорости последней. Направленная скорость движения частиц в растворах связана с их диффузией, а следовательно, с радиусом гидратированного иона и вязкостью, с миграцией ионов при наличии электрического поля. Путем анализа сил, действующих на заряженную частицу в электромагнитном поле, можно оценить эффективность массопереноса и массообмена на границах раздела фаз. При этом кинетика гетерогенных процессов может быть описана известными соотношениями физико-химической гидродинамики с использованием коэффициентов диффузии и диффузионного слоя, толщина которого связана со скоростью движения частиц и жидкости. Описание последних строится на основе взаимодействия устойчивого направленного потока заряженных частиц с магнитным полем. Под действием силы Лоренца в этом случае происходит локальное кратковременное распределение положительно и отрицательно заряженных гидратированных ионов. Из условия существования заданного направления движения это временное нарушение электронейтральности является постоянно возобновляющимся. Существенных эффектов в объеме можно добиться при наличии градиента магнитного поля. Поток и область пространственного заряда на границе раздела фаз являются необходимым условием для начала работы в области двойного электрического и гидродинамического слоев постоянно действующего канала, в котором под действием электрического поля в направлении силы Лоренца происходит ускорение частиц, предающихся объему жидкости в целом. Отсюда следует, что применение магнитных полей особенно выгодно в энергетическом отношении для электроосаждения металлов и сплавов.

В литературных источниках наиболее широко представлены результаты исследований, посвященных эффективному действию МП как на гомогенные водно-солевые растворы и воду [1, 2], так и на различные гетерогенные физико-химические системы [3]. Показано, что МП может влиять на скорость протекания физико-химических процессов, плотность, вязкость, электропроводность водных растворов, растворимость в них газов и солей, гидратацию, кристаллизацию и другие параметры. Действие МП небольшой напряженности на кристаллизацию металлов из жидкой фазы вызывает заметные изменения как в структуре образующейся твердой фазы, так и в кинетике зародышеобразования, а именно приводит к увеличению предела текучести и твердости. При большей напряженности МП – эффект обратный [4]. При условии наложения МП в процессе кристаллизации характерно стремление к однотипности структуры, что говорит о подавлении побочных процессов и придании преимущественного направления в образовании структурных форм. Дисперсность осадка практически во всех случаях повышается, образуются более мелкие кристаллические и аморфные структуры, более равномерно и упорядоченно распределенные по площади массы образца. Как известно [5], в растворах при кристаллизационных процессах существует макстабильная область, отвечающая состоянию подвижного равновесия и рассматриваемая как результат энергетических флюктуаций частиц в объеме раствора. Магнитное поле, как дополнительный внешний источник энергии, по-видимому, способствует развитию непрерывного ряда структурных изменений, повышая энтропию системы и уменьшая ее термодинамический потенциал. Вероятность зародышеобразования зависит от радиуса кинетических образований.

Качественную сторону действия МП показывает уравнение для скорости зародышеобразования в гомогенной среде [5]:

$$U = \frac{4\pi r^2}{a^2} \frac{1}{n_0} v, \quad (1)$$

где a – коэффициент формы зародыша; r – критический размер зародыша; v – частота присоединения; n_0 – полное число частиц. Для гетерогенного зародышеобразования приемлемо следующее выражение [5]:

$$U = a v \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \exp\left(-\frac{4n_0 a \sigma^2}{kT \Delta \mu}\right), \quad (2)$$

где σ – поверхностное натяжение, E_s – энергия активации поверхностной диффузии, μ – динамическая вязкость среды.

Величина E_s играет определяющую роль в кинетике кристаллизации, поэтому небольшие изменения в гидратном построении иона или присутствие ориентирующего фактора усиливает скорость в $e^{-\Delta E}$ раз. Более равномерное распределение кристаллов по площади осадка в условиях МП обусловливается постоянным концентрационным выравниванием состава жидкости. Это может быть связано с развитием конвективных потоков. Взаимодействуя с заряженными частицами, движущимися в направлении поверхности твердой фазы, МП усиливает их поток. В результате усредняется концентрационное распределение частиц. Применение электрохимических систем для изучения процессов массообмена удобно в том отношении, что перенос массы – это одновременно и перенос электрических зарядов, следовательно, поток вещества и ток являются одной и той же переменной. Кроме того, интенсивность и постоянство направления потока заряженных частиц, являющиеся необходимым условием эффективного действия магнитного поля на физико-химическую систему, задаются и регулируются наложением электрического поля. Кинетика гетерогенных электрохимических процессов непосредственно связана со значением электродного потенциала, а последний – со строением двойного электрического слоя, при наличии диффузионных ограничений, с толщиной гидродинамического и диффузионного слоев в граничной области. Следовательно, все электрохимические процессы могут управляться и интенсифицироваться магнитным полем. Установлено, что магнитоэлектролиз улучшает технологические характеристики электролита (выход металлов по току, рассеивающую способность). При электроосаждении сплава свинец – индий на меди [6] при оптимальной напряженности магнитного поля 0,142 Тл с увеличением катодной плотности тока выход сплава по току возрастает, достигает максимума и снижается. Авторы объясняют это достижением предельного диффузионного тока для свинца и протеканием побочных процессов восстановления ионов NO_3^- . При наложении МП выход сплава по току увеличивается на 10–18 % по сравнению с обычным режимом, что связано с улучшением массопереноса разряжающихся ионов к поверхности катода под действием силы Лоренца. Увеличивается содержание электроположительного компонента (свинца) на 5–7 % по сравнению с осадками, полученными в стационарном режиме, свидетельствующее о снижении диффузионных ограничений при восстановлении ионов свинца и повышении скорости его осаждения. Растворная электронная микроскопия поверхности покрытой сплавом Pb–In,

полученным в МП, характеризуется более сглаженным рельефом и дисперсными структурными элементами по сравнению с покрытиями, осажденными в обычных стационарных условиях, а микротвердость составила 52 МПа, что существенно выше значения 31,4 МПа [7]. При увеличении содержания индия в сплаве до 46% микротвердость возрастает до 76 МПа, обусловленная эффектом твердорастворного упрочнения, возникающего в процессе сплавообразования. Осаждение сплавов в магнитном поле приводит не только к повышению их микротвердости (на 5–8 МПа), но и некоторому снижению коррозионной стойкости покрытий, обусловленной уменьшением содержания индия в осадках. Наибольшее влияние на электрокристаллизацию висмута [8] оказывает МП напряженностью 0,20–0,25 Тл. Рабочая плотность тока при наложении МП в 1,5–2 раза выше, чем при осаждении в стационарном режиме. Выход металла по току возрастает на 6–8%, а рассеивающая способность электролита – на 5–7%. В результате магнитоэлектролиза увеличивается параметр ромбоздрической решетки висмута, измельчается зерно, рассеивается текстура, сглаживается поверхностный рельеф покрытий, снижается уровень внутренних напряжений сжатия, возрастает твердость и коррозионная стойкость покрытий, повышается химическая активность растворенного в электролите кислорода. Электрокристаллизация висмута в этих условиях сопровождается измельчением и интенсивным окислением структурных элементов (зерен и субзерен), включением в осадки большего количества кислорода (по данным растровой микроскопии с микрозондом). Подобные изменения в структуре покрытий способствуют повышению их твердости и коррозионной стойкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе приведены результаты исследования влияния длительности предварительной обработки в постоянном магнитном поле раствора соли висмута на кинетику процесса электролитического сплавообразования методом катодного внедрения. Рабочими электродами служили медь и свинец. В потенциостатических условиях были получены электрохимические сплавы: Bi-Cu, Bi-Pb, Bi-Pb-Cu, Ca-Bi-Cu, Ca-Bi-Pb, Ca-Bi-Pb-Cu. Для определения диффузионно-кинетических характеристик процесса потенциостатические кривые плотность тока – время перестраивали в координатах $i-t^{1/2}$, $i-t^{-1/2}$. Внедрение висмута в медь и свинец и свинца в медь осуществляли из водных растворов солей $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ концентрацией 0,3 моль/л при потенци-

лах поляризации -0,4 В и -0,35 В, соответственно, кальция при -2,6 В. Для модификации сплавов Bi-Cu, Bi-Pb, Bi-Pb-Cu кальцием использовали раствор CaCl_2 в диметилформамиде. Электрохимическая ячейка представляла собой сосуд с разделенными фильтром Шотта анодным и катодным пространствами, снабженный термостатирующей рубашкой. Противоэлектродом служил спектральный графит. Рабочая поверхность исследуемых электродов составляла $1,5 \text{ см}^2$. Для измерения потенциала в водных растворах использовали стандартный хлорсеребряный электрод сравнения ($E=0,223$ В при 20°C). Неводный хлорсеребряный электрод готовили на основе раствора CaCl_2 в ДМФ. Все электрохимические измерения проведены на потенциостате П-5848 в комплекте с самопищущим прибором КСП-4 или осциллографом для регистрации тока и потенциала. Температура проведения эксперимента составляла 20°C . Для идентификации образующихся сплавов снимали бестоковые хронопотенциограммы. Анализ поверхности сплавов осуществляли методом сканирующей зондовой микроскопии. Магнитную обработку раствора проводили на установке, состоящей из стабилизированного источника питания Б5-43, электромагнита с намагничивающейся катушкой (число витков в катушке 320), расстояние между магнитными полюсами (полюса плоские) составляло 160 мм. При намагничивающем токе 2 А в зазоре создается напряженность 4 кА/м. Время воздействия магнитного поля на раствор составляло 10, 20, 30, 40 минут. С помощью рефрактометра ИРФ-454 Б2М определяли коэффициент преломления раствора после воздействия магнитным полем при каждом заданном значении времени.

В ранее проведенных нами исследованиях [9] было установлено, что после предварительной обработки растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в магнитном поле плотность тока внедрения висмута в медь возрастает в несколько раз, как и время насыщения поверхности электрода восстанавливающимися атомами висмута, когда в твердом растворе $\alpha\text{-Bi}_2\text{Cu}_3$ образуется интерметаллид $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Cu}_3$, присутствие которого определил рентгенофазовый анализ. На всех этапах процесса зависимость плотности тока от потенциала имела периодический (колебательный) характер. Необычным оказался и характер бестоковых хронопотенциограмм. После размыкания цепи потенциал не только сохранял высокое значение, но смешался в отрицательную сторону. С увеличением концентрации раствора наблюдалось значительное возрастание скорости процесса сплавообразования: полученные расчетным путем константа внедрения k_b и $C_0D^{1/2}$ возрастили более чем на порядок (табл. 1).

Таблица 1
Диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения Bi в Cu из раствора Bi(NO₃)₃ после обработки раствора в магнитном поле
Table 1. Diffusion-kinetic characteristics of intercalation process of Bi into Cu from Bi(NO₃)₃ solution after treatment of solution in magnetic field

$C_{\text{Bi}(\text{NO}_3)_3}$, моль/л	0,007				0,01			
- $E_{\text{к}} \text{ В}$	0,35	0,40	0,45	0,50	0,35	0,40	0,45	0,50
$C_{\text{Bi}} D^{1/2} \cdot 10^7$, моль·см ² ·с ^{-1/2}	0,94	0,78	0,61	0,65	1,62	1,22	1,53	1,47
k_b , мА·см ⁻² ·с ^{-1/2}	1,54	1,28	1,00	1,06	2,65	2,00	2,50	2,40
$i(0)$, мА/см ²	2,60	3,00	2,30	1,85	4,00	5,00	4,15	5,60

Предполагалось определяющее воздействие магнитного поля на структуру раствора, состав сольватокомплексов и их подвижность. Полученные результаты согласуются с представлением о переходеnanoструктуры с размерами в несколько десятков нанометров в нестабильное состояние. При размерах выше указанного критического кластеры и кластерные nanoструктуры теряют магнитное упорядочение за счет магнитных фазовых переходов первого рода (скакком).

Исследования по влиянию времени предварительной обработки раствора Bi(NO₃)₃ в магнитном поле на процесс сплавообразования установили, что формирование сплава Bi-Pb происходит с большей скоростью, чем Bi-Cu. Этот эффект особенно выражен при сплавообразовании из раствора Bi(NO₃)₃, предварительно обработанного в магнитном поле (τ) в течение 10 минут. Общей особенностью формирования бинарных сплавов явилось то, что значения диффузионно-кинетических характеристик процесса уменьшаются с увеличением τ . Скорость формирования сплава Bi-Pb-Cu от τ носит колебательный характер, связанный, возможно, с перераспределением атомов висмута и свинца в структуре кристаллической решетки формирующе-

го сплава или колебательным характером зависимости свойств растворов солей от времени их обработки в магнитном поле, обнаруженным в работах [10-11]. Максимальная скорость процесса в случае формирования сплава Bi-Pb-Cu наблюдается в растворе Bi(NO₃)₃, обработанном в МП в течение 40 минут. При воздействии магнитного поля на водные растворы обнаружено увеличение количества растворенного кислорода, изменение pH и окислительно-восстановительного потенциала раствора [6, 8]. Эти изменения существенно влияют на кинетику процесса и проявляются в структуре сплава. В случае формирования нестехиометрических оксидных соединений при большом количестве частиц внедрения из посторонних атомов, молекул или ионов, структура кислородного соединения разделяется на решетку основного вещества с определенным числом пустот, заполненных дополнительным элементом. Междуузельные пустоты могут быть свободны или заняты ионами различного типа, например Ca²⁺, каркас Me-O ослабляется. С целью сохранения электронного баланса число кислородных атомов изменяется, что приводит к образованию туннельной и еще более рыхлой каркасной структуре с междуузельными пустотами и каналами, превышающими атомные размеры. Это значительно увеличивает скорость диффузии частиц внедрения. При электрохимической обработке Bi-Pb, Bi-Cu, Bi-Pb-Cu- электродов в растворе CaCl₂ колебательный характер скорости сплавообразования от τ выражен наиболее ярко. Отмечено, что механизм формирования сплавов с кальцием определяется структурой и свойствами Bi-Cu, Bi-Pb, Bi-Pb-Cu электродов. Сохраняется особенность преобладания скоростей процесса на свинцовой подложке и колебательный характер формирования сплава на основе Bi-Pb-Cu электрода (табл. 2).

Таблица 2
Диффузионно-кинетические характеристики процесса формирования сплавов на Cu и Pb подложке при различном времени предварительной обработки раствора Bi(NO₃)₃ в магнитном поле
Table 2. Diffusion-kinetic characteristics of alloys formation process on copper and lead substrate at different time of preliminary treatment of Bi(NO₃)₃ solution in magnetic field

Сплав	МП-10 мин			МП-20мин			МП-30мин			МП-40 мин		
	$i(0)$, мА/см ²	k_b , мА·см ⁻² ·с ^{-1/2}	$C_0 D^{1/2} \cdot 10^{-5}$, моль·см ⁻² ·с ^{-1/2}	$i(0)$, мА/см ²	k_b , мА·см ⁻² ·с ^{-1/2}	$C_0 D^{1/2} \cdot 10^{-5}$, моль·см ⁻² ·с ^{-1/2}	$i(0)$, мА/см ²	k_b , мА·см ⁻² ·с ^{-1/2}	$C_0 D^{1/2} \cdot 10^{-5}$, моль·см ⁻² ·с ^{-1/2}	$i(0)$, мА/см ²	k_b , мА·см ⁻² ·с ^{-1/2}	$C_0 D^{1/2} \cdot 10^{-5}$, моль·см ⁻² ·с ^{-1/2}
BiCu	4,40	5,25	3,20	3,30	4,62	2,28	2,20	2,50	1,52	2,00	2,30	1,32
BiPb	6,80	9,75	5,96	3,40	4,75	2,90	2,70	5,00	3,05	2,10	2,35	1,57
BiPbCu	5,00	7,87	4,81	3,60	5,50	3,36	5,00	6,25	3,82	6,20	8,13	7,97
CaBiCu,	4,80	7,37	6,75	4,90	7,75	7,10	34,0	47,50	43,56	3,30	5,00	4,58
CaBiPb	7,00	11,00	10,08	9,50	13,5	12,38	17,0	20,60	18,89	3,60	6,00	5,50
CaBiPbCu,	10,70	13,50	12,38	5,70	9,62	8,82	10,0	13,75	12,61	4,70	7,50	6,87

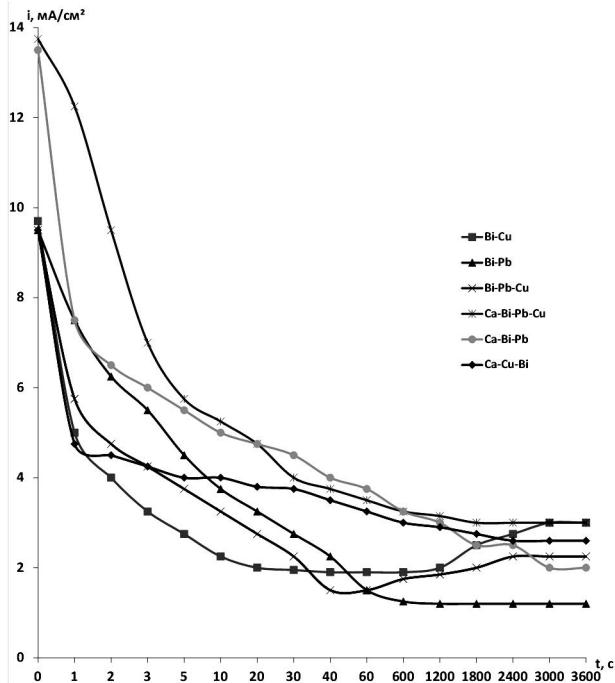


Рис. 1. Потенциостатические i - t кривые для сплавов, полученных с предварительной обработкой раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в магнитном поле в течение 10 мин

Fig. 1. Potentiostatic i - t curves for alloys obtained after $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ solution preliminary treatment in magnetic field during 10 min

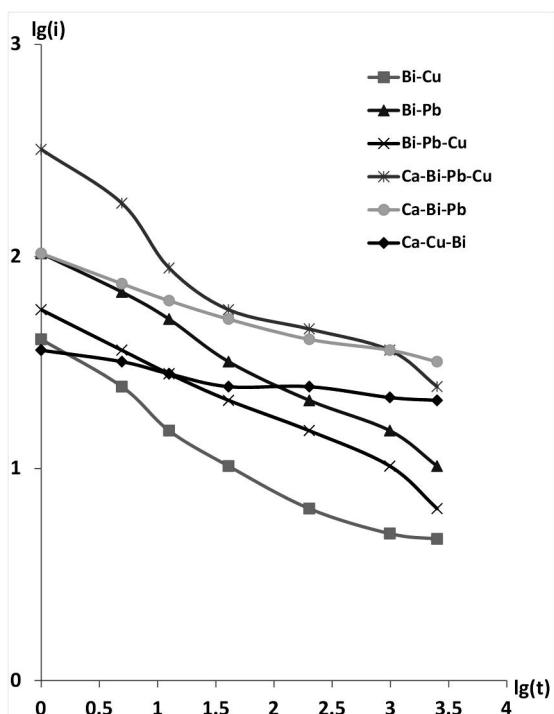


Рис. 2. Зависимость $\lg i - \lg t$ для сплавов, полученных с предварительной обработкой раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в магнитном поле в течение 10 мин

Fig. 2. Dependence $\lg i - \lg t$ for alloys obtained after $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ solution preliminary treatment in magnetic field during 10 min

Анализ i - t -кривых (рис. 1) в координатах $\lg i - \lg t$ (рис. 2) указывает на то, что величина наклона $\Delta \lg i / \Delta \lg t$ для всех сплавов находится в пределах 0,05–0,21, следовательно, диффузия

внедрившихся атомов Bi , Pb и Ca происходит преимущественно по межзеренным границам. Сравнительный анализ бестоковых хронопотенциограмм (рис. 3–6) определил, что при формировании сплавов Bi-Pb , Bi-Pb-Cu уже через 10 с на электроде устанавливается потенциал, близкий к исходному стационарному значению, что указывает на отсутствие сколько-нибудь глубоких необратимых изменений на поверхности электрода в процессе поляризации. На Bi-Cu электроде отмечено колебательное изменение значений бестокового потенциала электрода от t .

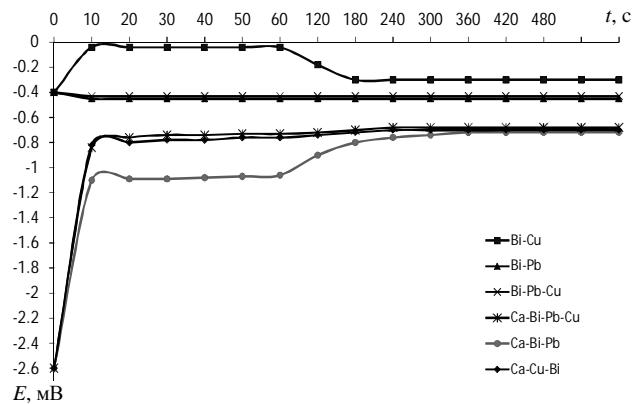


Рис. 3. Бестоковые хронопотенциограммы для сплавов, полученных с предварительной обработкой раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в магнитном поле в течение 10 мин

Fig. 3. No-current time-potentiograms for alloys obtained after $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ solution preliminary treatment in magnetic field during 10 min

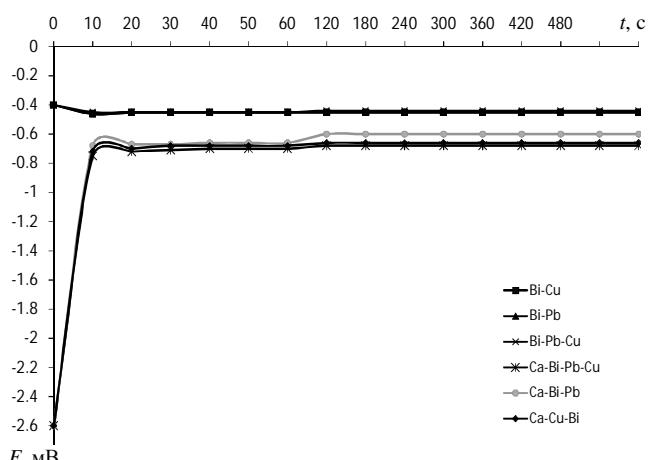


Рис. 4. Бестоковые хронопотенциограммы для сплавов, полученных с предварительной обработкой раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в магнитном поле в течение 20 мин

Fig. 4. No-current time-potentiograms for alloys obtained after $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ solution preliminary treatment in magnetic field during 20 min

Последующее модифицирование электродов в растворе CaCl_2 в ДМФ приводит к существенному изменению бестокового потенциала поверхности, он возрастает в пределах значений: для Bi-Cu от 0,10 до 0,40 В; Bi-Pb от 0,25 до 0,35 В;

Bi-Pb-Cu от 0,20 до 0,30 В в зависимости от τ . Причем, для тройных сплавов на основе меди и свинца зависимость $E_{\text{бт}-\tau}$ колебательная, а для многокомпонентного Ca-Bi-Pb-Cu линейно убывающая по мере роста τ . Смещение потенциала на бестоковых хронопотенциограммах Bi(Cu), Bi(Pb), Bi(PbCu)-электродов в отрицательную сторону, однозначно указывает на образование фаз внедрения, а в случае Bi(Cu), Bi(Pb), Bi(PbCu)-электродов с кальцием фиксируется образование двух фаз, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Структура сплавов на медной подложке стремится к коалесценции и коагуляции, на свинцовом электроде формируется мелкодисперсная фаза, что согласуется с результатами, представленными в исследованиях многих авторов.

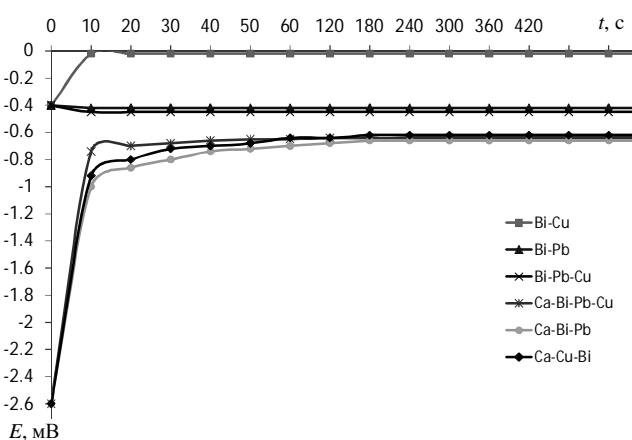


Рис.5. Бестоковые хронопотенциограммы для сплавов, полученных с предварительной обработкой раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в магнитном поле в течение 30 мин

Fig. 5. No-current time-potentiograms for alloys obtained after $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ solution preliminary treatment in magnetic field during 30 min

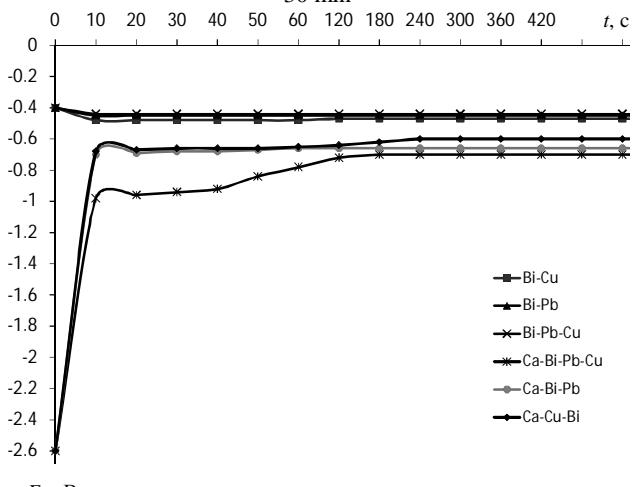


Рис. 6. Бестоковые хронопотенциограммы для сплавов, полученных с предварительной обработкой раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в магнитном поле в течение 40 мин

Fig. 6. No-current time-potentiograms for alloys obtained after $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ solution preliminary treatment in magnetic field during 40 min

Таким образом, в результате проведенных исследований получены данные об изменении свойств раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, подвергнутого воздействию магнитного поля. Обнаружены небольшие изменения коэффициента преломления раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ($1,3527 \div 1,3530$) с увеличением времени его обработки в магнитном поле от 10 до 40 минут, предположительно обусловленные структурной перестройкой водных кластеров, так и химическими превращениями с участием растворенного кислорода. Получены результаты, показывающие возможность изменения скорости процесса сплавообразования методом катодного внедрения путем варьирования времени предварительного наложения магнитного поля малой мощности на исходный раствор соли. Результаты исследования могут внести дополнительный вклад в развитие представлений о механизме периодических (колебательных) окислительно-восстановительных процессов, о фазовых превращениях, кинетике и механизмах твердофазных реакций при направленном синтезе сплавов на основе меди с щелочными, редкоземельными и переходными металлами по методу катодного внедрения, являющиеся актуальными и представляющими научный и практический интерес в силу малой изученности взаимосвязи между составом, структурой и свойствами таких сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Классен В.И. Омагничивание водных систем. М.: Химия. 1982. 196 с.;
Klassen V.I. Magnetization of water systems. M.: Khimiya. 1982. 196 p. (in Russian).
2. Круглицкий Н.Н. Физико - химическая механика дисперсных структур в магнитных полях. Киев: Наукова думка. 1976. 193 с.;
Kruglitskiy N.N. Physical-chemical mechanics of dispersed structures in magnetic fields. Kiev: Naukova dumka. 1976. 193 p. (in Russian).
3. Блум Э.Я. Тепло- и массообмен в магнитном поле. Рига: Зинатне. 1980. 355 с.;
Blum A.Ya. Heat and mass exchange in magnetic field. Riga: Zinatne. 1980. 355p. (in Russian).
4. Берлога Р.Я., Горский Ф.К. // Журнал электротехнической физики. 1934. Т. 4. № 5. С. 527;
Berloga R.Ya., Gorskiy F.K. // Zhurnal elektrotehnicheskoi fiziki. 1934. V. 4. N 5. P. 527 (in Russian).
5. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. М.: МГУ. 1980. 357 с.;
Kozlova O.G. Growth and morphology of crystals. M.: MGU. 1980. 357 (in Russian).
6. Поветкин В.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 5. С. 522- 524;
Povetkin V.V. // Physics and chemistry of surface and material protection. 2008. V. 44. N 5. P. 522-524 (in Russian).
7. Справочник по свойствам металлов. Физические свойства. / Под. ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия. 1976. 599 с.;

- Reference book on metals properties. Physical properties. / Ed. by. Samsonova G.V. M.: Metallurgiya. 1976. 599 p. (in Russian).
8. Шиблева Т.Г. // Фундаментальные исследования. 2008. № 7. С. 77-78;
 - Shibleva T.G. // Fundamentalnye issledovaniya. 2008. N 7. P. 77-78 (in Russian).
 9. Щербинина О.Н., Попова С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 3-12; Scherbinina O.N., Popova S.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 11. P. 3-12 (in Russian).
 10. Hosoda H. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 1461.
 11. Ghauria S.A., Ansari M.S. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100.

Кафедра технологии электрохимических производств

УДК 547.53:542.6

А.А. Иванова, Е.А. Курганова, Ю.Б. Румянцева, А.В. Тарасов, Г.Н. Кошель, Ю. А. Петренчук

ВЫДЕЛЕНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДА *n*-ЦИМОЛА ИЗ ПРОДУКТОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ *n*-ЦИМОЛА МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ

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

Установлена возможность выделения гидропероксида *n*-цимола (ГПЦ) и *n*-цимола из продуктов его жидкофазного окисления с эффективностью более 95 % путем жидкостной экстракции 80 %-ным раствором водного метанола. Выделенный *n*-цимол подвергается повторному окислению без существенного изменения показателей процесса.

Ключевые слова: экстракция, *n*-цимол, ГПЦ, коэффициент распределения

«Цимольный» метод синтеза *n*-крезола [1], подобно «кумольному» методу получения фенола [2,4], предполагает проведение процесса жидкофазного окисления *n*-цимола до гидропероксида и его концентрирование перед последующим кислотным разложением в целевые продукты.

Несмотря на кажущуюся близость этих процессов, реализовать технические приемы «кумольного» процесса окисления и концентрирования гидропероксида в «цимольном» процессе не удается. Это связано с тем, что селективность образования ГПЦ не превышает 75-80 % [3], а эффективность концентрирования ГПЦ ректификацией под вакуумом снижается из-за образования его азеотропа с *n*-цимолом [4]. В этой связи поиск рациональных путей решения указанных выше вопросов представляет научный и практический интерес.

Селективность процесса жидкофазного окисления *n*-цимола до гидропероксида удалось повысить до 90-95 % при конверсии углеводорода порядка 20 % за счет использования катализатора - *N*-гидроксифталимида [1]. Изменение состава продуктов окисления *n*-цимола может сказаться на выборе и показателях процесса выделения ГПЦ. Что же касается концентрирования ГПЦ, то,

по-видимому, наиболее рациональным является использование для этих целей метода экстракции.

Известно, что ГПЦ может быть выделен из продуктов окисления *n*-цимола методом щелочной экстракции [5]. Несмотря на достаточно высокую эффективность извлечения ГПЦ, этот метод обладает рядом существенных недостатков, связанных, прежде всего, с большим расходом щелочи, высокими капитальными и энергетическими затратами.

Альтернативным вышеизложенному является метод выделения ГПЦ экстракцией с использованием водных растворов спиртов [6, 7].

В данной работе исследован процесс экстракции с использованием продуктов жидкофазного окисления *n*-цимола (далее реагент), с содержанием ГПЦ в реакционной массе 23 % мас. после отделения катализатора [1]. Смесь реагента и экстрагента подвергали интенсивному перемешиванию в одногорловой колбе в течение 1 ч. Затем реакционную массу выдерживали при 20°C до полного расслаивания. Из углеводородного и спиртового слоев отбирали пробы, в которых определяли содержание ГПЦ иодометрическим методом [1]. Об эффективности процесса экстракции судили по значениям коэффициента распределения

ния (отношение массовых концентраций ГПЦ в экстракте и рафинате после установления равновесия).

В качестве экстрагентов использовали водные растворы метанола, этанола, изопропанола, ДМФА, ацетона, ацетонитрила.

Для сравнения эффективности различных растворителей были определены коэффициенты распределения ГПЦ в водных растворах метанола, этанола, изопропанола, ДМФА, ацетона, ацетонитрила с различными концентрациями. Значения коэффициентов распределения ГПЦ в зависимости от состава экстрагентов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Коэффициенты распределения ГПЦ при его извлечении из реагента различными растворителями. Содержание ГПЦ в исходном реагенте 23 % мас.
Температура 20 °С. Соотношение по массе реагент:экстрагент 1:1

Table 1. Factors of distribution of p-cymene hydroperoxide at its extraction from a reagent with the various solvents. The content of p-cymene hydroperoxide in initial reagent is 23 %. Temperature is 20 °C. Ratio of reagent:extragent is 1:1 on mass

Экстрагент	$K_{\text{расп}} \text{ ГПЦ}$ при концентрации воды в растворителе, % мас.						
	10	15	20	25	30	35	40
метанол	*	1,62	1,51	0,43	0,34	0,32	0,33
этанол	*	*	0,18	0,26	0,15	0,11	0,072
изо-пропанол	*	*	0,073	0,075	0,080	0,13	0,083
ДМФА	*	*	0,14	0,15	0,093	-	-
ацетон	0,052	0,084	0,13	0,13	0,11	0,10	0,065
ацетонитрил	*	*	0,042	0,072	0,081	0,060	-

Примечание: смесь не расслаивается
Note: mixture is not laminated

Как видно из табл. 1, коэффициенты распределения ГПЦ изменяются в широких пределах, в зависимости от природы выбранного растворителя и его концентрации. Лучшим экстрагентом для ГПЦ является 85 %-ный метанол, но, поскольку, коэффициент распределения изменяется незначительно при переходе от 85 %-ного к 80 %-ному метанолу, в дальнейших исследованиях использовали 80 %-ный водный метанол (далее экстрагент), для уменьшения расхода спирта и облегчения его последующей регенерации.

Наряду с определением возможности использования различных растворителей для извлечения ГПЦ, были проведены исследования по нахождению оптимального соотношения реагент:экстрагент, взятого для проведения процесса экстракции. Опыты по определению коэффициентов распределения ГПЦ проводились при соотношениях реагент:экстрагент 0,5:1;1:1;1:2;1:3. В результате было определено, что при соотношении 0,5:1 коэффициент распределения резко снижается, при варьировании же соотношения в диапазоне от 1:1 к 1:3 значения коэффициента распределения изменяются незначительно. Следовательно, более целесообразно использовать соотношение реагент:экстрагент 1:1, для уменьшения расхода спирта.

При проведении жидкофазного окисления *n*-цимола в различных условиях содержание ГПЦ в продуктах окисления может изменяться в широких пределах. В связи с этим была изучена экстракционная способность экстрагента для реагентов с разным содержанием ГПЦ в реакционной массе (от 10 до 23 % мас.). Результаты исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2
Изменение коэффициентов распределения в зависимости от содержания ГПЦ в реагенте (условия приведены в табл. 1)

Table 2. Change of distribution factors as a function of p-cymene hydroperoxide content in a reagent (conditions are resulted in Table 1)

Содержание ГПЦ, % мас.	$K_{\text{расп}}$
10,2	0,9
15,3	1,0
23,1	1,5

Данные табл. 2 показывают, что при уменьшении концентрации ГПЦ коэффициенты распределения незначительно изменяются, но остаются достаточно высокими, это доказывает, что данный экстрагент с высокой эффективностью может быть использован и при извлечении ГПЦ из реагентов с меньшим содержанием ГПЦ.

При однократном проведении процесса экстракции из реакционной массы извлекается примерно 60% ГПЦ, поэтому для полного извлечения гидропероксида и освобождения от него непрореагировавшего *n*-цимола, необходимо проведение нескольких ступеней экстракции. Были проведены опыты с повторной экстракцией ГПЦ свежими порциями экстрагента. После проведения пятикратной экстракции экстрагентом из объединенного экстракта под вакуумом выделяли метанол и воду. При этом получили ГПЦ с концентрацией 90-92 % мас., а выделенный водный метанол снова использовали для экстракции.

Как видно из табл. 3, в ходе проведения пятикратной экстракции из реагента в экстракт переходит 95 % от исходного количества ГПЦ, который

в дальнейшем может быть направлен на кислотное разложение с получением *n*-крезола и ацетона. Установлено, что в течение нескольких циклов коэффициент распределения остается сравнительно стабильным, и, следовательно, при многократной экстракции можно добиться практически полного извлечения ГПЦ (99 %) и регенерации до 98 % непрореагированного *n*-цимола.

Таблица 3

Материальный баланс процесса пятикратной экстракции реагента экстрагентом. Соотношение реагент:экстрагент 1:1 на каждой ступени экстракции
Table 3. Materials balance of process fivefold extraction of reagent with extragent. Ratio of reagent : extragent is 1:1 at each step of extraction

Компоненты	Молярная масса, г/моль	Загружено	Получено			
			рафинат		объединенный экстракт	
			г	мас. д., %	г	мас. д., %
<i>n</i> -Цимол	134,22	65,93	14,88	65,18	99,65	-
ГПЦ	166,22	19,71	4,44	0,23	0,35	18,88 5,03
Метанол	32,04	285,73	64,50	-	-	285,11 76,02
Вода	18,02	71,62	16,16	-	-	71,01 18,94
Потери	-	-			2,5	
Всего	-	442,99	100	65,41	100	375,00 100

Таблица 4

Результаты жидкостного окисления первоначально взятого *n*-цимола и выделенного после проведения экстракции ГПЦ. Катализатор: *N*-гидроксифталимид (2,44 % мас.). Время реакции 90 мин
Table 4. Results of liquid phase oxidation of originally taken *n*-cymene and isolated after carrying out extraction of *n*-cymene hydroperoxide. The catalyst: *N*-hydroxyphthalimid (2.44 % mas.). Reaction time is 90 min

T, °C	№ опыта	Содержание ГПЦ, % мас.	Селективность, %	Конверсия, %
90	1*	23,2	94,1	24,7
	2	22,5	93,8	24,3
110	1*	25,1	93,5	26,9
	2	24,6	93,1	26,3

Примечание: * - опыты, проведенные с первоначально взятым *n*-цимолом

Note: * - experiments carried out with originally taken *n*-cymene

Для подтверждения возможности повторного окисления *n*-цимола, выделенный после извлечения ГПЦ, был подвергнут жидкофазному окислению в присутствии катализатора *N*-гидроксифталимида при температурах 90 и 110 °C. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, при окислении *n*-цимола, полученного после выделения ГПЦ, основные показатели процесса (селективность образования ГПЦ, конверсия *n*-цимола и скорость его окисления) сопоставимы с показателями процесса жидкофазного окисления первоначально взятого *n*-цимола. Следовательно, после проведения многоступенчатой экстракции, возможна регенерация *n*-цимола и возвращение его на стадию окисления без существенного изменения показателей процесса.

Таким образом, доказана принципиальная возможность использования экстракции водным раствором 80 %-ного метанола для извлечения ГПЦ из продуктов жидкофазного окисления *n*-цимола в процессе совместного получения *n*-крезола и ацетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Ершова А.А., Струнова Ю.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С.146-147;
Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Koshel G.N., Ivanova A.A., Ershova A.A., Strunova Y.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 11. P. 146-147 (in Russian).
2. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Гостоптехиздат. 1963. 200 с.; *Kruzhalov B.D., Golovanenko B.I. Joint obtaining phenol and acetone. M.: Gostoptekhizdat. 1963. 200 p. (in Russian).*
3. Харлампович Г.Д. // Труды НИИ Нефтехим. 1970. Вып. 2. С. 40-44; *Kharlampovich G.D. // Trudy NII Neftekhim. 1970. V. 2. P. 40-44 (in Russian).*
4. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия. 1974. 376 с.; *Kharlampovich G.D., Churkin Yu.V. Phenols. M.: Khimiya. 1974. 376 p. (in Russian).*
5. Харлампович Г.Д., Шуб Г.А., Орлова О.С. // ЖПХ. 1972. Т. 45. № 8. С. 1799-1801; *Kharlampovich G.D., Shub G.A., Orlova O.S. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1972. T. 45. N 8. P. 1799-1801 (in Russian).*
6. Roy G. // Chim et Ind. 1970. V. 103. N 7. P. 777-781.
7. Харлампович Г.Д., Орлова О.С., Шуб Г.А. // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 8. С. 1763-1766; *Kharlampovich G.D., Orlova O.S., Shub G.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1974. T. 47. N 8. P. 1763-1766 (in Russian).*

Д.А. Казаков, В.В. Вольхин, И.С. Боровкова

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА ВОДНОГО РАСТВОРА НА СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ, ЛИМИТИРУЕМОЙ МАССОПЕРЕНОСОМ В СИСТЕМЕ ГАЗ–ЖИДКОСТЬ, В ПРИСУТСТВИИ АКТИВАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ТРАНСПОРТА

(Пермский национальный исследовательский политехнический университет)
e-mail: kazakovbiotech@mail.ru, vvv@purec.pstu.ac.ru

Изучено влияние ионного состава водного раствора на скорость гетерогенной реакции окисления сульфит-ионов кислородом, лимитируемой массопереносом в системе газ – жидкость, в присутствии активаторов межфазного транспорта. Показана возможность прогнозирования влияния электролитов на скорость реакции на основе данных об их действии на структуру воды и растворимость в ней O₂.

Ключевые слова: гетерогенная реакция, система газ–жидкость, активаторы межфазного транспорта, кислород, структурообразующие ионы, структуроразрушающие ионы

Гетерогенные реакции, протекающие в системах газ – жидкость, довольно часто реализуются в условиях далеких от оптимальных, что связано с лимитированием их скорости массопереносом малорастворимых газов, в частности O₂, через границу раздела фаз. Так, кинетика абсорбции O₂ может влиять на скорость жидкофазного каталитического окисления и биотехнологических процессов [1]. Для повышения скорости гетерогенных реакций в системах газ–жидкость могут быть применены активаторы межфазного транспорта (АМТ) – тонкодисперсные твердые вещества, усиливающие турбулентность пограничного слоя жидкости [2]. Они позволяют увеличивать скорость транспорта O₂ из воздуха в чистую водную fazу, более чем в 3 раза. Однако технологические и природные водные среды достаточно часто содержат электролиты, влияющие на свойства межфазного пограничного слоя, что неизбежно должно влиять также на его газотранспортные свойства. Систематическая информация о влиянии электролитов на интенсивность массопереноса O₂ и скорость гетерогенных реакций с его участием в системе воздух – водный раствор в присутствии АМТ к настоящему времени отсутствует, что сдерживает практическое применение АМТ. Целью данной работы является изучение влияния ионного состава водного раствора на скорость гетерогенной реакции, лимитируемой массопереносом в системе газ – жидкость в присутствии АМТ на примере окисления SO₃²⁻ кислородом, поступающим из газовой fazы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны электролиты, различающиеся своим влиянием на свойства водной fazы (вязкость и

растворимость O₂) и достаточно широко распространенные в технологических и природных средах: Na₂SO₄, NaNO₃, Na₂CO₃, NaCl, LiCl, KCl, CsCl, BaCl₂, MgSO₄. В ходе исследования была проведена оценка их влияния на межфазный транспорт O₂ и скорость окисления SO₃²⁻ в присутствии АМТ. В качестве АМТ использовали твердофазный дисперсный материал на основе кварцевого песка с модифицированной поверхностью.

Изучение массопереноса O₂ из газовой fazы в водные растворы электролитов в присутствии АМТ проводили с использованием барботажного абсорбера с открытой 6-лопастной турбинной мешалкой *Biostat A plus* (*Sartorius*, Германия): диаметр – 110 мм; высота – 180 мм. Общий объем раствора электролита и АМТ в абсорбере составлял 400 мл. Концентрацию электролита варьировали в диапазоне 0–0,02 моль/л. Содержание АМТ во всех опытах составляло 0,25 г/л. В качестве характеристики интенсивности массопереноса O₂ в растворы электролитов использовали объемный коэффициент массопередачи (*K_{La}*), который определяли динамическим методом [3]. Эксперименты проводили при температуре 30±0,5°C и скорости перемешивания 200 об/мин (Re=8·10³), обеспечивающей оптимальное действие АМТ. Воздух подавали при атмосферном давлении с расходом 1,6 л/мин над поверхностью раздела газовой и водной faz, которая при используемом режиме перемешивания имела постоянную площадь, и образование воронки не происходило.

В качестве параметра, характеризующего влияние электролита на интенсивность транспорта O₂ в водную fazу в присутствии АМТ, использовали коэффициент влияния электролита на массоперенос:

$$E_{mt} = K_{Le} a_e / K_{L0} a_0, \quad (1)$$

где $K_{Le}a_e$, $K_{Lo}a_0$ – соответственно объемные коэффициенты массопередачи O_2 в раствор электролита и чистую водную фазу в присутствии АМТ.

Для изучения влияния электролитов на скорость окисления SO_3^{2-} кислородом в присутствии АМТ в абсорбер вводили 390 мл дистиллированной воды, 3 мл 0,1 М раствора $CuSO_4$, 3 мл 0,23 М раствора исследуемого электролита (до концентрации 1,7 ммоль/л), АМТ в концентрации 0,25 г/л, задавали режим перемешивания (200 об/мин) и температуру ($30\pm0,5^\circ C$). В последнюю очередь в абсорбер вводили 4 мл 0,4 М раствора Na_2SO_3 (до концентрации 4,0 ммоль/л). Скорость окисления SO_3^{2-} определяли по уравнению:

$$r_s = [SO_3^{2-}]_0 / (t - t_0), \quad (2)$$

где $[SO_3^{2-}]_0$ – начальная концентрация SO_3^{2-} в растворе, моль/л; t_0 , t – соответственно время начала и завершения процесса окисления при 95 % выходе по ионам SO_4^{2-} , с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В гетерогенной реакции окисления SO_3^{2-} поступающим из газовой фазы O_2 можно выделить три последовательные стадии: 1) транспорт O_2 из объема газовой фазы к поверхности раздела фаз газ – жидкость; 2) транспорт O_2 от поверхности раздела фаз газ – жидкость в объем жидкой фазы; 3) взаимодействие O_2 с SO_3^{2-} . Скорость стадий 1 и 2 можно выразить основным уравнением массопередачи:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = K_L a([O_2]^* - [O_2]), \quad (3)$$

где $[O_2]^*$ – концентрация O_2 в водной фазе в условиях насыщения при отсутствии его стока, моль/л; $[O_2]$ – текущая концентрация O_2 в водной фазе, моль/л.

В условиях избытка SO_3^{2-} и постоянной концентрации катализатора скорость стока O_2 в объеме водной фазы можно выразить уравнением [4]:

$$r = k[O_2], \quad (4)$$

где k – константа скорости химической реакции.

В стационарных условиях скорость стока O_2 будет равна скорости его межфазного транспорта и в соответствии с уравнениями (3) и (4) скорость реакции можно выразить уравнением:

$$r = \frac{K_L a}{k + K_L a} [O_2]^*. \quad (5)$$

Известно, что кинетическая стадия этой реакции очень быстрая ($k=3,5 \cdot 10^7 \text{ ч}^{-1}$ при $30^\circ C$) [4]. Для проведения процесса с лимитированием скорости межфазным транспортом O_2 нами целенаправленно была выбрана интенсивность перемешивания (200 об/мин), при которой максимальное

значение $K_L a$ достигало $6,2 \text{ ч}^{-1}$. Поскольку в этих условиях $K_L a \ll k$, уравнение (5) можно упростить:

$$r = K_L a [O_2]^*. \quad (6)$$

Как показывает уравнение (6), в выбранных условиях скорость реакции определяется величинами $K_L a$ и $[O_2]^*$. Влияние электролитов на скорость реакции может проявляться через их действие на обе указанные величины.

Для оценки влияния электролитов на величину $K_L a$ в присутствии АМТ была изучена кинетика физической абсорбции O_2 в системе воздух – раствор электролита – АМТ. Показано, что для разных электролитов зависимости коэффициента E_{mt} от концентрации соли носят различный характер (рис. 1). Так, для электролитов $NaNO_3$, $NaCl$, $LiCl$, KCl , $CsCl$, $BaCl_2$ зависимость E_{mt} от концентрации электролита проходит через максимум, в то время как для Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , $MgSO_4$ наблюдается снижение коэффициента E_{mt} с повышением концентрации электролита. Наблюданное различие во влиянии электролитов на межфазный транспорт O_2 можно объяснить их неодинаковым влиянием на структуру воды в поверхностном слое. В отношении влияния ионов электролитов на структуру воды их можно разделить на структурообразующие, которые сильно гидратированы, образуют вокруг себя более компактную оболочку из молекул воды по сравнению с окружающей водой, и структуроразрушающие, которые слабо гидратированы, разрушают вокруг себя сетку водородных связей и делают молекулы воды более подвижными [5].

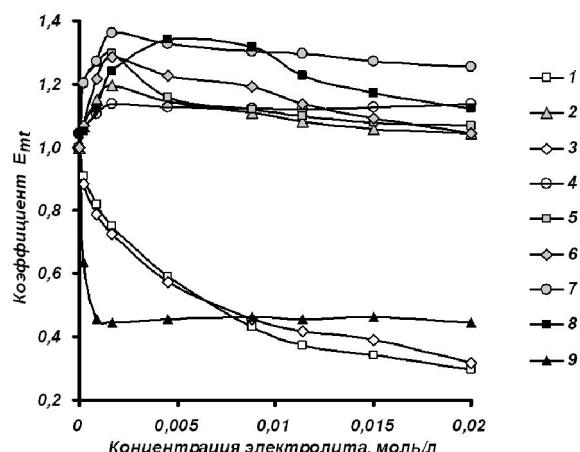


Рис. 1. Зависимость коэффициента E_{mt} от концентрации электролита в растворе в присутствии АМТ: 1 – Na_2SO_4 , 2 – $NaNO_3$, 3 – Na_2CO_3 , 4 – $NaCl$, 5 – $LiCl$, 6 – KCl , 7 – $CsCl$, 8 – $BaCl_2$, 9 – $MgSO_4$

Fig. 1. The dependence of coefficient E_{mt} on electrolyte concentration in solution in the presence of interfacial transport activators: 1 – Na_2SO_4 , 2 – $NaNO_3$, 3 – Na_2CO_3 , 4 – $NaCl$, 5 – $LiCl$, 6 – KCl , 7 – $CsCl$, 8 – $BaCl_2$, 9 – $MgSO_4$

Известно, что структурообразующие ионы повышают вязкость воды, в то время как структуроразрушающие, наоборот, вызывают ее снижение [5]. Исходя из предположения, что характер влияния ионов на структуру воды в объеме раствора сохраняется и в поверхностном слое водной фазы, можно проанализировать изменение вязкости поверхностного слоя под влиянием ионов с использованием уравнения Джонса – Доула [6]:

$$\eta / \eta_0 = 1 + Ac^{1/2} + Bc, \quad (7)$$

где η , η_0 – соответственно вязкости водного раствора электролита и чистой воды; A – константа, характеризующая взаимодействие между ионами в растворе; c – концентрация электролита; B – константа, характеризующая взаимодействие ионов с молекулами растворителя.

Константа B представляет собой сумму констант B_i , характеризующих индивидуальные

ионы в составе электролита. Структуроразрушающие ионы повышают вязкость водной фазы ($B_i < 0$), в то время как структурообразующие ионы, напротив, вызывают ее повышение ($B_i > 0$) [5]. Значения констант B для изученных электролитов и входящих в них ионов (B_i) приведены в табл. 1 по [6]. В случае разбавленных растворов взаимодействие ионов между собой ослабевает и членом $Ac^{1/2}$ в уравнении (7) можно пренебречь вследствие его малости.

Изменение вязкости водной фазы при введении электролита вызывает изменение в ней коэффициента молекулярной диффузии O_2 [7]:

$$D_L / D_{L0} = (\eta / \eta_0)^{-p}, \quad (8)$$

где D_L , D_{L0} – соответственно коэффициенты молекулярной диффузии O_2 в растворе электролита и в чистой воде, $m^2 \cdot s^{-1}$; p – коэффициент, принимающий значения от 0,6 до 1,0.

Таблица 1

Значения констант B для электролитов и их влияние на массоперенос O_2 в присутствии АМТ (концентрация электролита 1,7 мМ)

Table 1. The values of constants B for the electrolytes and their influence on oxygen mass transfer in the presence of interfacial transport activators (electrolyte concentration is 1.7 mM)

Электролит	B_i для катиона, $dm^3 \cdot mol^{-1}$ (25°C)	B_i для аниона, $dm^3 \cdot mol^{-1}$ (25°C)	Константа B для электролита, $dm^3 \cdot mol^{-1}$ (25°C)	Коэффициент влияния электролита на массоперенос O_2 E_{mt}
Na ₂ SO ₄	0,085	0,206	0,376	0,7500
NaNO ₃	0,085	-0,043	0,042	1,1955
Na ₂ CO ₃	0,085	0,294	0,464	0,7272
NaCl	0,085	-0,005	0,080	1,1364
LiCl	0,146	-0,005	0,141	1,2955
KCl	-0,009	-0,005	-0,014	1,2864
CsCl	-0,047	-0,005	-0,052	1,3636
BaCl ₂	0,216	-0,005	0,206	1,2409
MgSO ₄	0,385	0,206	0,591	0,4455

В соответствии с моделью массопереноса при обновлении поверхности коэффициенты массопередачи O_2 для раствора электролита (K_L) и чистой воды (K_{L0}) можно выразить следующим образом [8]:

$$K_L \approx \beta_L = 2\sqrt{D / \pi\theta},$$

$$K_{L0} \approx \beta_{L0} = 2\sqrt{D_0 / \pi\theta_0}, \quad (9)$$

где θ , θ_0 – соответственно время обновления элементов поверхности раствора электролита и чистой водной фазы.

С использованием уравнений (7), (8) и (9), и принимая во внимание, что при введении в водную fazу добавок электролитов не наблюдалось изменение удельной поверхности контакта faz (т.е. $a_e = a_0$), выражение для коэффициента E_{mt} можно преобразовать к виду:

$$E_{mt} = \frac{K_{L0}a_0}{K_{L0}a_0} = \frac{K_{L0}}{K_{L0}} = \left(\frac{D_L}{D_{L0}} \cdot \frac{\theta_0}{\theta} \right)^{1/2} = (1 + Bc)^{-p/2} \left(\frac{\theta_0}{\theta} \right)^{1/2} \quad (10)$$

Уравнение (10) показывает, что при постоянной концентрации электролитов величина E_{mt} должна уменьшаться с повышением B . Влияние электролитов на массоперенос может проявляться также через изменение времени обновления элементов поверхности (θ). Так, электролиты с преобладающим влиянием структурообразующих ионов вызывают укрепление структуры (повышение вязкости) поверхностного слоя водной фазы и усиливают затухание турбулентных вихрей вблизи поверхности, что влечет за собой увеличение времени обновления (θ) и отрицательно сказывается на интенсивности массопереноса O_2 . В присутствии электролитов с более выраженным структуроразрушающим эффектом, напротив, может наблюдаться уменьшение θ , что приведет к усилению межфазного транспорта за счет ослабления структуры (снижения вязкости) поверхностного слоя водной фазы. Показано (рис. 2), что

при концентрации солей 1,7 ммоль/л, соответствующей максимальному значению K_{La} для большинства электролитов усиливающих массоперенос O_2 , между значениями E_{mt} и B , действительно, наблюдается корреляция (коэффициент корреляции $r=0,94$).

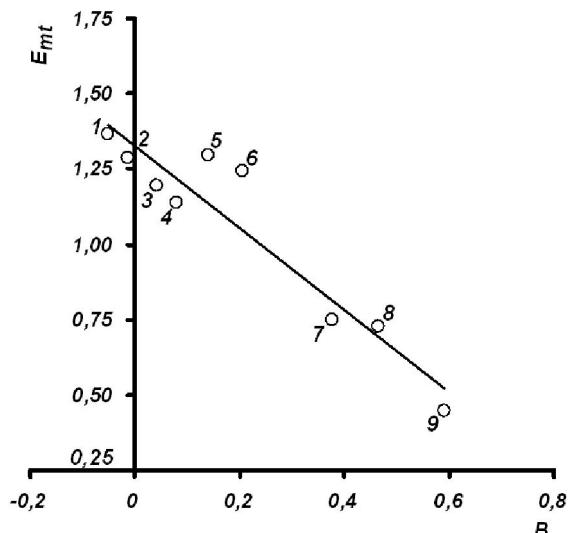


Рис. 2. Зависимость коэффициента E_{mt} от константы B при концентрации электролитов 1,7 mM: 1 – CsCl, 2 – KCl, 3 – NaNO₃, 4 – NaCl, 5 – LiCl, 6 – BaCl₂, 7 – Na₂SO₄, 8 – Na₂CO₃, 9 – MgSO₄

Fig. 2. The dependence of coefficient E_{mt} on constant B under electrolyte concentration of 1.7 mM: 1 – CsCl, 2 – KCl, 3 – NaNO₃, 4 – NaCl, 5 – LiCl, 6 – BaCl₂, 7 – Na₂SO₄, 8 – Na₂CO₃, 9 – MgSO₄

Поскольку Na₂SO₃, вводимый в водную фазу для проведения реакции окисления, и образующийся в ходе реакции Na₂SO₄ являются электролитами, можно предположить, что эти вещества будут оказывать влияние на величину K_{La} в ходе реакции. Оценка влияния Na₂SO₄ на транспорт O₂ была проведена экспериментально (рис. 1). Однако в случае Na₂SO₃ такая возможность отсутствует, поскольку в водном растворе SO₃²⁻ очень быстро взаимодействует с O₂. Оценка влияния этих ионов на транспорт O₂ была проведена на основе установленной корреляции между значениями E_{mt} и B (для Na₂SO₃ $B=0,452$ дм³·моль⁻¹ [6]). Соответственно показано, что в начальный момент времени при концентрации Na₂SO₃ равной 4 mM $E_{mt} = 0,5594$, а затем по мере окисления Na₂SO₃ до Na₂SO₄ значение E_{mt} повышается до 0,5909 при завершении реакции.

Влияние электролитов на равновесную концентрацию O₂ в растворе может быть описано с использованием уравнения Сеченова [9]:

$$\lg([O_2]^*/[O_2]_0^*) = -\sum h_i c_i, \quad (11)$$

где [O₂]^{*}, [O₂]₀^{*} – соответственно равновесные с

газовой фазой концентрации O₂ в водной фазе в присутствии и в отсутствие электролита, h_i – константа, характеризующая влияние i -го иона на равновесную концентрацию O₂; c_i – концентрация i -го иона.

С использованием уравнения (11) была проведена оценка коэффициента влияния электролитов на равновесную концентрацию O₂ в растворе (табл. 2):

$$E_{sol} = [O_2]^*/[O_2]_0^* = 10^{-\sum h_i c_i} \quad (12)$$

Таблица 2
Влияние электролитов на равновесную концентрацию O₂ в растворе

Table 2. The influence of electrolytes on the equilibrium concentration of O₂ in the solution

Электролит	Константа h_i для катиона, дм ³ ·моль ⁻¹	Константа h_i для аниона, дм ³ ·моль ⁻¹	E_{sol} *
Na ₂ SO ₄	0,1079	0,1164	0,9987
NaNO ₃	0,1079	0,0136	0,9995
Na ₂ CO ₃	0,1079	0,1558	0,9985
NaCl	0,1079	0,0381	0,9994
LiCl	0,0687	0,0381	0,9996
KCl	0,0929	0,0381	0,9995
CsCl	0,0582	0,0381	0,9996
BaCl ₂	0,1710	0,0381	0,9990
MgSO ₄	0,1576	0,1164	0,9989

Примечание: * – при концентрации электролита 1,7 ммоль/л

Note: * – electrolyte concentration is 1,7 mmole/L

Оценка влияния на равновесную концентрацию кислорода Na₂SO₃, вводимого в водную фазу для осуществления реакции окисления, и Na₂SO₄, образующегося в ходе реакции, была проведена также с использованием уравнения (12). В начальный момент времени при концентрации Na₂SO₃ ($h_i=0,1357$ дм³·моль⁻¹ для SO₃²⁻ [9]) равной 4 ммоль/л $E_{sol} = 0,9967$, а затем по мере окисления Na₂SO₃ до Na₂SO₄ значение E_{mt} незначительно повышается до 0,9969 при завершении окисления.

Исходя из предположения о том, что ионы электролитов в разбавленных растворах слабо взаимодействуют между собой и влияют на массоперенос O₂ и его равновесную концентрацию в водной фазе независимо и аддитивно, можно проанализировать действие добавок дополнительных электролитов на скорость реакции окисления SO₃²⁻ с использованием представленных выше зависимостей. Коэффициент, показывающий влияние электролита на скорость реакции в присутствии АМТ, можно выразить как отношение скоростей реакции с добавкой электролита и без нее:

$$E_{r,calc} = \frac{r_e}{r_0} = \frac{K_{L,s} a_s [O_2]_{e,s}^*}{K_{L,s} a_s [O_2]_s^*} = \frac{E_{mt} E'_{mt} K_{L,0} a_0 E_{sol} E'_{sol} [O_2]_0^*}{E'_{mt} K_{L,0} a_0 E'_{sol} [O_2]_0^*} = E_{mt} E_{sol} \quad (13)$$

где r_e , r_0 – скорость реакции в присутствии и отсутствие добавки электролита, соответственно; $K_{L_{e,s}} a_{e,s}$, $K_{L_s} a_s$ – соответственно объемные коэффициенты массопередачи O_2 в ходе реакции окисления SO_3^{2-} с добавкой электролита и без нее; $[O_2]_{e,s}^*$, $[O_2]_s^*$ – соответственно равновесные концентрации O_2 в ходе реакции окисления SO_3^{2-} с добавкой дополнительных электролитов и без нее; E_{mt} , E_{sol} – соответственно коэффициенты влияния дополнительной добавки электролита на массоперенос и равновесную концентрацию O_2 ; E'_{mt} , E'_{sol} – коэффициенты влияния введенного для проведения реакции Na_2SO_3 и образующегося Na_2SO_4 на массоперенос и равновесную концентрацию O_2 соответственно.

Таблица 3
Влияние электролитов на скорость реакции окисления SO_3^{2-}
Table 3. The influence of electrolytes on the rate of SO_3^{2-} oxidation reaction

Электролит	E_{mt}	E_{sol}	$E_{r,calc}$	$E_{r,exp}$
Na_2CO_3	0,7272	0,9985	0,7261	0,8450
Na_2SO_4	0,7500	0,9987	0,7490	0,8998
$BaCl_2$	1,2409	0,9990	1,2396	1,1743
$CsCl$	1,3636	0,9996	1,3630	1,4136

Для изучения влияния электролитов на скорость реакции окисления SO_3^{2-} кислородом в системе воздух – раствор электролита – АМТ были выбраны соли, в состав которых входят ионы, различающиеся своим влиянием на массоперенос O_2 и его равновесную концентрацию в растворе: Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $BaCl_2$, $CsCl$. В табл. 3 приведены результаты расчета коэффициентов влияния этих электролитов на скорость реакции окисления ($E_{r,calc}$) в присутствии АМТ с использованием определенных ранее значений E_{mt} и E_{sol} . Можно видеть (табл. 3), что скорость реакции в присутствии электролитов, в основном, определяется их действием на массоперенос O_2 (E_{mt} существенно отличается от 1), в то время как эффект влияния электролитов на скорость реакции за счет снижения равновесной концентрации O_2 в водной фазе мал ($E_{sol} \approx 1$). Полученные данные (табл. 3) свидетельствуют о хорошем соответствии эксперименталь-

ных ($E_{r,exp}$) и расчетных ($E_{r,calc}$) значений коэффициентов влияния электролитов (при концентрации 1,7 ммоль/л) на скорость реакции окисления SO_3^{2-} в присутствии АМТ.

Результаты проведенного исследования на примере процесса окисления SO_3^{2-} показывают, что скорость гетерогенных реакций, лимитируемых массопереносом O_2 в системе газ – жидкость, зависит от объемного коэффициента массопередачи O_2 и его равновесной концентрации в водной фазе. Влияние добавок электролитов на скорость таких реакций реализуется через их действие на оба указанных параметра. При этом в области малых концентраций электролитов определяющим является их действие на величину K_{La} , так как влияние электролитов на $[O_2]^*$ в этом случае мало. Влияние электролитов на массоперенос O_2 в присутствии АМТ можно прогнозировать с использованием данных об их воздействии на структуру и, соответственно, вязкость поверхностного слоя водной фазы и представлений о массопереносе в условиях его обновления. На основе результатов исследования могут быть определены пути интенсификации гетерогенных реакций, лимитируемых абсорбцией O_2 в водные растворы, за счет целенаправленного регулирования их ионного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казаков Д.А., Вольхин В.В., Боровкова И.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 74-77;
Kazakov D.A., Vol'khin V.V., Borovkova I.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 74-77 (in Russian).
2. Боровкова И.С., Вольхин В.В., Казаков Д.А. // Катализ в промышленности. 2011. № 2. С. 66-72;
Borovkova I.S., Vol'khin V.V., Kazakov D.A. // Kataliz v promyshlennosti. 2011. N 2. P. 66-72 (in Russian).
3. Blanch H., Clark D. Biochemical engineering. N.Y.: Marcel Dekker. 1997. 702 p.
4. Linek V., Vacek V. // Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. N 11. P. 1747-1768.
5. Santos A., Diehl A., Levin Y. // Langmuir. 2010. V. 26. P. 10778-10183.
6. Donald H., Jenkins B., Marcus Y. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 2695-2724.
7. Akita K. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1981. V. 20. P. 89-94.
8. Dumont E., Delmas H. // Chem. Eng. Process. 2003. V. 42. N 6. P. 419-438.
9. Hermann C., Dewes I., Schumpe A. // Chem. Eng. Sci. 1995. V. 50. P. 1673-1675.

И.И. Дриганович, Н.Н. Елин, В.Е. Мизонов, Н.Р. Лезнова

ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ИОННОГО ОБМЕНА В СФЕРИЧЕСКОМ ЗЕРНЕ ИОНИТА

(Ивановский государственный архитектурно-строительный университет,
Ивановский государственный энергетический университет)
e-mail: mizonov46@mail.ru

Предложена ячеичная математическая модель процесса ионного обмена в сферическом зерне ионита. Процесс сведен к сферически симметричной задаче о диффузии со ступенчатым изменением коэффициента диффузии на поверхности зерна, для которой предложены правила построения переходной матрицы. Приведены примеры расчета кинетики ионного обмена при различных соотношениях коэффициентов диффузии примеси в растворе и внутри зерна.

Ключевые слова: ионный обмен, концентрация примеси, диффузия, кинетика реакции, вектор состояния, матрица переходных вероятностей

Процессы ионного обмена, широко использующиеся в химической, энергетической и других отраслях промышленности, являются весьма сложными физико-химическими процессами, методы моделирования, расчета и оптимизации которых разработаны недостаточно глубоко [1]. В работе [2] предложена ячеичная модель ионного обмена в аппарате с неподвижным слоем ионита, базирующаяся на математическом аппарате теории цепей Маркова. В этой модели взаимодействие раствора с зерном ионита описано на основе уравнения массоотдачи примеси из раствора к поверхности ионита с последующим мгновенным равномерным распределением примеси по его объему (аналог термически тонкого тела при моделировании теплопередачи). В реальности распространение примеси внутрь зерна ионита происходит с конечной скоростью путем диффузии. Поэтому важно оценить как влияют коэффициенты диффузии примеси в растворе и внутри зерна ионита на кинетику ионного обмена. Получение аналитических решений уравнения диффузии в среде со скачкообразным изменением коэффициента диффузии, сопровождающейся химическими реакциями, вряд ли возможно. В этой ситуации целесообразно использовать ячеичные модели диффузационного массопереноса, одна из которых предложена ниже.

Для упрощения постановки задачи путем ее сведения к сферически симметричной выделим объем раствора, приходящийся на одно зерно ионита, и представим его в виде эквивалентной сферы, окружающей зерно. В частности, при кубической упаковке зерен в слое ионита радиус такой сферы составит $R_e = (6/\pi)1/3R \approx 1,24R$, где R – радиус зерна. Расчетная схема ячеичной модели процесса показана на рис. 1.

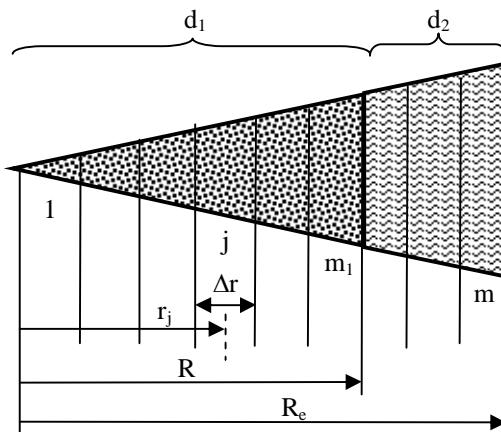


Рис. 1. Расчетная схема ячеичной модели процесса
Fig. 1. Computational scheme of the process cell model

Эволюция содержания примеси соответствует ее сферически симметричной диффузии в растворе снаружи и внутри шара радиусом R , сопровождающейся поглощением примеси внутри шара путем ионного обмена. Следуя общей стратегии построения ячеичных моделей, разобъем сформированный шаровой домен на m сферических слоев толщиной Δr со средними радиусами r_j , отведя зерну ионита m_1 слоев (ячеек). Все исследуемые параметры состояния представим векторами-столбцами размером $m \times 1$: M_{im} , C_{im} – векторы масс и концентрации примеси в растворе, C_{ion} – вектор концентрации ионов в ионите. Будем наблюдать состояние процесса через малые промежутки времени Δt в его моменты $t_k = (1-k)\Delta t$, где k – номер временного перехода. При составлении эволюционного уравнения процесса следует иметь в виду, что оно может записываться только для некоторого аддитивного свойства, которым является только масса примеси, но не концентрация. Эволюция распределения массы примеси в про-

цессе диффузии описывается рекуррентным матричным равенством

$$M_{im}^{k+1} = PM_{im}^k, \quad (1)$$

где P – переходная матрица, построение которой для данной модели имеет ряд особенностей, поскольку ячейки имеют переменный объем и между ячейками m_1 и m_1+1 происходит скачок коэффициента диффузии с D_1 (внутри зерна) до D_2 (снаружи зерна). Эти особенности могут быть рассмотрены на фрагменте матрицы, записанном для ее столбцов m_1 и m_1+1

$$P = \begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & d_1(1 - \frac{2\Delta r}{r_{m1}})^2 & \dots & \dots \\ \dots & p_{m1,m1} & d_1(1 - \frac{2\Delta r}{r_{m1+1}})^2 & \dots \\ \dots & d_1(1 + \frac{2\Delta r}{r_{m1}})^2 & p_{m1+1,m1+1} & \dots \\ \dots & \dots & d_2(1 + \frac{2\Delta r}{r_{m1+1}})^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}, \quad (2)$$

где $p_{ij} = 1 - \sum_{i=1}^m p_{ij}$ и $d = D\Delta t / \Delta r^2$. Множители в круглых скобках при вероятностях прямых и обратных переходов учитывают разность площадей поверхностей входа и выхода в ячейке. Они являются аналогами коэффициентов Лямз в уравнении диффузии в сферических координатах. Именно при таких множителях при отсутствии химической реакции асимптотическое распределение масс будет пропорциональным объемам шаровых слоев, а распределение концентрации – равномерным.

Переход от масс примеси к ее концентрациям осуществляется по соотношениям

$$C_{imj}^k = \frac{M_{imj}^k}{4\pi r_j^2 \Delta r}. \quad (3)$$

Концентрации примеси нужны для описания химической реакции ионного обмена, общий случай кинетики которого представлен в работе [2]. Для дальнейшего построения модели допустим, что постоянная скорости прямой реакции много больше постоянной скорости обратной реакции, в результате чего кинетика реакции может быть описана простым дифференциальным уравнением

$$\frac{dC_{im}}{dt} = -KC_{im}C_{ion} \quad (4)$$

и вытекающим из него рекуррентной разностной схемой

$$C_{im}^{k+1} = C_{im}^k - KC_{im}^k \cdot * C_{ion}^k \Delta t, \quad (5)$$

$$C_{ion}^{k+1} = C_{ion}^k - KC_{im}^k \cdot * C_{ion}^k \Delta t, \quad (6)$$

где K – постоянная скорости реакции. Упрощенное представление реакции ионного обмена не вносит каких-либо ограничений в саму модель, так как в численную процедуру решения легко может быть встроена кинетика реакции любой сложности.

Ниже приведены примеры описания ионного обмена в неподвижной среде. В качестве начальных условий принято равномерное распределение концентрации примеси за пределами зерна, равное условной величине 0,8, и равномерное распределение концентрации ионов внутри зерна, равное 0,2. На рис. 2 показана эволюция распределения концентрации примеси и ионов ионита при одинаковых коэффициентах внутренней и внешней диффузии.

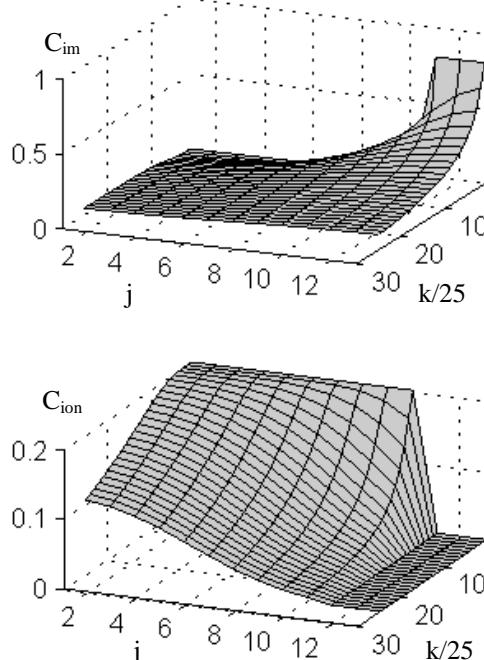


Рис. 2. Эволюция распределения концентрации примеси в растворе (а) и ионов в ионите (б) при $d_1=0,3$; $d_2=0,3$

Fig. 2. Evolution of concentration distribution of impurity in solution (a) and ions in ionite (b) at $d_1=0,3$; $d_2=0,3$

Из графиков следует, что примесь быстро дифундирует в приповерхностные слои зерна и связывается ионами ионита, а на ядро зерна приходится лишь незначительная часть общего ионного обмена, в результате чего ядро оказывается недоиспользованным.

Для того, чтобы оценить влияние соотношения коэффициентов внешней и внутренней диффузии, введем средние концентрации примеси внутри и снаружи зерна ионита

$$\langle C_{im}^k \rangle_s = \frac{\sum_{j=m+1}^m M_{imj}^k}{\sum_{j=m+1}^m 4\pi r_j^2 \Delta r}, \quad (7)$$

$$\langle C_{im}^k \rangle_{ion} = \frac{\sum_{j=1}^{m1} M_{imj}^k}{\sum_1^{m1} 4\pi r_j^2 \Delta r}. \quad (8)$$

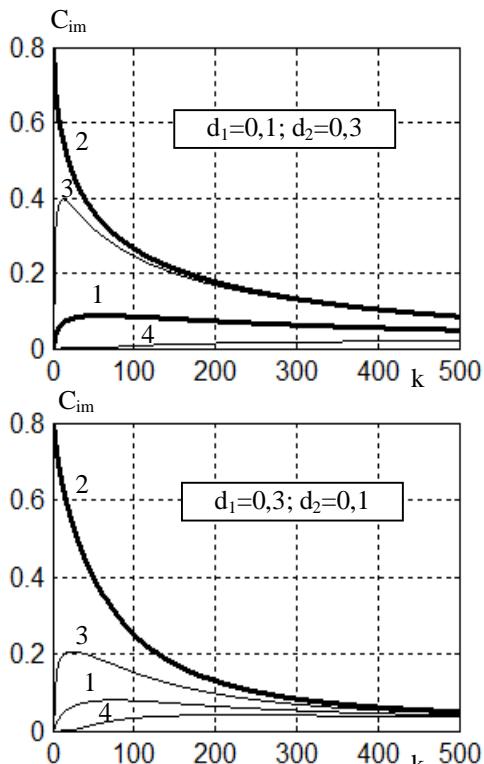


Рис. 3. Изменение концентрации примеси в растворе: 1 – средняя концентрация внутри зерна ионита; 2 – средняя концентрация в окружающем растворе; 3 – локальная концентрация у периферии зерна; 4 – она же в ядре зерна

Fig. 3. Change of impurity concentration in solution: 1 – mean concentration inside the bead; 2 – mean concentration in surrounding solution; 3 – local concentration near the bead periphery; 4 – local concentration in the bead core

Их изменение в ходе процесса при различном соотношении d_1 и d_2 показано на рис. 3, где также нанесены изменения концентрации примеси на периферии и в ядре зерна. Если скорость внутренней диффузии значительно меньше скорости внешней диффузии, выравнивание средней внешней и средней внутренней концентрации идет медленно, а концентрации примеси на периферии и в ядре зерна существенно отличаются от средней. Очевидно, что при таких условиях модель с заведомо равномерным распределением концентрации внутри зерна может внести значительную погрешность. Если же скорости диффузии находятся в обратном соотношении, то процесс протекает быстрее, а концентрации в центре и на периферии зерна меньше отличаются от средней, что делает модель с заведомо равномерным распределением концентрации более приемлемой.

Таким образом, предложенная модель позволяет описывать процесс ионного обмена в сферическом зерне ионита. Она может служить для оценки обоснованности и достоверности более простых моделей, а также может быть включена в модель обмена при подвижном растворе, построение которой выходит за рамки настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия. 1970. 336 с.; Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Equilibrium and ion exchange kinetics. L.: Khimiya. 1970. 336 p. (in Russian).
2. Елин Н.Н., Мизонов В.Е., Дриганович И.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 93-95; Yelin N.N., Mizonov V.E., Driganovich I.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 55. N 10. P. 93-95 (in Russian).

А.А. Муковнин, В.М. Таланов

ОПИСАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ И ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Ni_xFe_{1-x}Cr_2O_4$

(Южно-Российский государственный технический университет)
e-mail: forever_young@inbox.ru, valtalanov@mail.ru

В рамках феноменологической теории фазовых переходов второго рода для термодинамического потенциала, инвариантного относительно группы преобразований C_{3v} ($3m$), теоретически предсказан вид температурной и концентрационной зависимостей компонент параметра порядка системы $Ni_xFe_{1-x}Cr_2O_4$.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, фазовый переход, параметр порядка

В работах Л.Д. Ландау [1-3] впервые приведены двумерные фазовые диаграммы, на которых в плоскости двух управляемых параметров (температуры, давления, концентраций компонентов и т.д.) в окрестности особой точки соприкасаются N фаз, где $N > 3$, при этом «нарушается» правило фаз Гиббса. Эти результаты впоследствии были воспроизведены во многих фундаментальных теоретических расчетах при анализе различных типов термодинамических потенциалов [4-7] и было установлено, что эти особые « N -фазные» точки в терминах классической термодинамики Гиббса являются мультикритическими точками [8-18].

В данном сообщении мы спрогнозируем характер температурной и концентрационной зависимостей компонент параметра порядка для случая модельного термодинамического потенциала Φ , инвариантного относительно группы преобразований $3m$ (C_{3v}). При этом ограничимся шестой степенью разложения по компонентам параметра порядка:

$$\Phi = \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_1^2 + \alpha_3 I_1^3 + \beta_1 I_2 + I_2^2 + \delta_1 I_1 I_2,$$

где I_1 и I_2 – инварианты, составленные из двух компонент η_1 и η_2 параметра порядка:

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \quad I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2. \quad (1)$$

Примером системы с мультикритической (в данном случае – тетракритической, $N=4$) точкой, описывающейся таким модельным термодинамическим потенциалом, является система $Ni_xFe_{1-x}Cr_2O_4$, фазовая диаграмма в координатах « $T - x$ » для которой приведена в [19]. Коэффициенты разложения потенциала α_1 и β_1 неособым образом зависят от термодинамических параметров T и x , являясь их линейными функциями. В данном случае можно считать, что $\alpha_1=A(T-T_{kp})$ и $\beta_1=B(x-x_{kp})$, где T_{kp} и x_{kp} – значения температуры и состава, соответствующие тетракритической точке.

Введя обозначения $\Phi_1 = \frac{\partial \Phi}{\partial I_1}$ и $\Phi_2 = \frac{\partial \Phi}{\partial I_2}$,

укажем, что возможны следующие симметрийно неэквивалентные типы решений системы необходимых условий минимума потенциала и соответствующие им типы фаз [7]:

1. $\eta_1 = \eta_2 = 0$ – высокосимметричная фаза (I).
2. $\eta_1 = -\frac{2\Phi_1}{3\Phi_2} \neq 0, \eta_2 = 0$ – однопараметрические фазы, причем возможны два случая: $\eta_1 < 0$ (фаза II) и $\eta_1 > 0$ (фаза III);
3. $\Phi_1 = \Phi_2 = 0$ – двухпараметрическая фаза (IV).

Можно показать, что первая компонента параметра порядка однопараметрической фазы должна удовлетворять уравнению

$$6(\alpha_3 + 1)\eta_1^4 + 5\delta_1\eta_1^3 + 4\alpha_2\eta_1^2 + 3\beta_1\eta_1 + 2\alpha_1 = 0,$$

а значения инвариантов, соответствующих фазе IV при данных коэффициентах разложения, определяются выражениями

$$I_1 = \frac{-\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 24\alpha_3(2\alpha_1 - \beta_1\delta_1)}}{12\alpha_3}, \quad I_2 = -\frac{\beta_1 + \delta_1 I_1}{2}.$$

Из (1) легко получить уравнения для перехода от инвариантов к значениям компонент параметра порядка:

$$\begin{aligned} 4\eta_1^3 - 3I_1\eta_1 - I_2 &= 0, \\ \eta_2^2 &= I_1 - \eta_1^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Эти соотношения справедливы для любого из четырех вышеперечисленных типов фаз. Нетрудно показать, что количество корней кубического уравнения в (2) определяется знаком величины

$$\theta = I_1^3 - I_2^2.$$

Если $\theta \geq 0$, то уравнение (2) имеет три вещественных корня (при $\theta = 0$ среди них есть кратные). В то же время знак θ накладывает ограничение на возможность существования какой-либо

фазы – необходимым условием этого является неотрицательность θ , в противном случае фазе не могут соответствовать действительные значения η_2 . Поэтому если данной фазе отвечают инварианты I_1 и I_2 , то ей формально соответствуют три значения η_1 , а каждому из них – два значения η_2 . При этом, однако, некоторые из них могут быть одинаковыми. Из (2) следует, что

$$\eta_1 = \sqrt{I_1} \cdot \cos\left(\frac{\varphi + 2\pi k}{3}\right), \quad \eta_2 = \pm \sqrt{I_1} \cdot \sin\left(\frac{\varphi + 2\pi k}{3}\right), \quad (3)$$

где $\varphi = \arccos\left(\frac{I_2}{I_1^{3/2}}\right)$, $k = 0, 1, 2$.

Все эти решения (η_1, η_2) являются симметрично связанными между собой, поэтому из одного такого решения можно получить все остальные. Например, если известна пара значений ($\eta_{1,A}, \eta_{2,A}$), причем $\eta_{2,A} \geq 0$, то другие две пары решений можно получить по следующим формулам:

$$\eta_{1,B} = -\frac{1}{2} \cdot (\eta_{1,A} + \sqrt{3} \cdot \eta_{2,A}), \quad \eta_{2,B} = \pm \frac{1}{2} \cdot (\eta_{2,A} - \sqrt{3} \cdot \eta_{1,A}), \quad (4)$$

$$\eta_{1,C} = -\frac{1}{2} \cdot (\eta_{1,A} - \sqrt{3} \cdot \eta_{2,A}), \quad \eta_{2,C} = \pm \frac{1}{2} \cdot (\eta_{2,A} + \sqrt{3} \cdot \eta_{1,A}).$$

Таким образом, например, для фаз II и III из основного решения ($\eta_1 \neq 0, (\eta_2=0)$ по формулам (4) получается пара решений-«доменов»:

$$\eta'_1 = -\frac{1}{2}\eta_1, \quad \eta'_2 = \pm \frac{\sqrt{3}}{2}\eta_1.$$

Для фазы I преобразования (4), разумеется, не изменяют решения $\eta_1=\eta_2=0$. Заметим еще, что для высокосимметричной и однопараметрических фаз параметр $\theta=0$, а для двухпараметрической фазы $\theta>0$.

Анализируя выражение для термодинамического потенциала Φ , можно найти условия его минимума – а следовательно, и условия термодинамической устойчивости (для каждой из фаз). Имея такие условия, а также уравнения для расчета компонент параметра порядка, можно с помощью ЭВМ построить фазовую диаграмму в координатах « $\alpha_1-\beta_1$ » (задав определенные диапазоны изменения этих координат, а другие коэффициенты считая при этом неизменными). На рис. 1 приведена такая диаграмма с тетракритической точкой M для случая положительных α_2, α_3 и малого δ_1 (увеличение последнего приводит к распаду тетракритической точки). Сплошными линиями на рисунке проведены границы устойчивости фаз и линии фазовых переходов второго рода, а пунктирными – кривые фазовых переходов первого рода в двухфазных областях.

Из диаграммы видно, что превращение однопараметрических фаз в двухпараметрическую

имеет здесь характер второго рода, тогда как переход из высокосимметричной в однопараметрические фазы является переходом первого рода. Области устойчивости фаз I и IV соприкасаются только в тетракритической точке. Слева от тетракритической точки расположена область устойчивости фазы III ($\eta_1 > 0, c/a > 1$), а справа – область фазы II ($\eta_1 < 0, c/a < 1$). Так как на диаграмме $Ni_xFe_{1-x}Cr_2O_4$, приведенной в [19], области фаз с $c/a > 1$ и $c/a < 1$ лежат, соответственно, справа и слева от тетракритической точки, то для этой системы коэффициент B в уравнении $\beta_1=B(x-x_{kp})$ отрицателен.

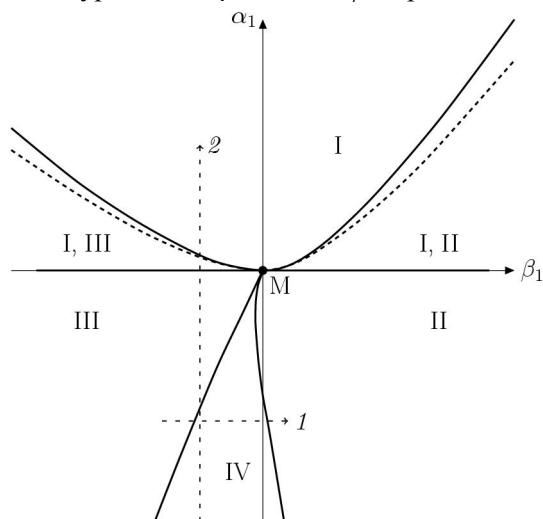


Рис. 1. Фазовая диаграмма с тетракритической точкой
Fig. 1. The phase diagram with a tetracritical point

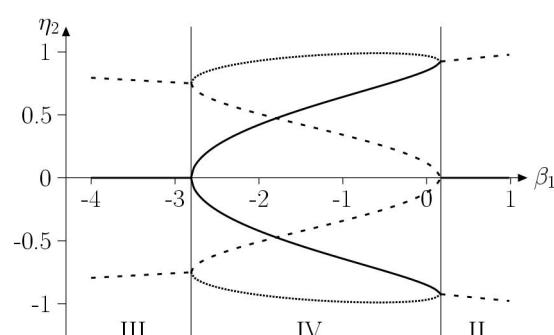
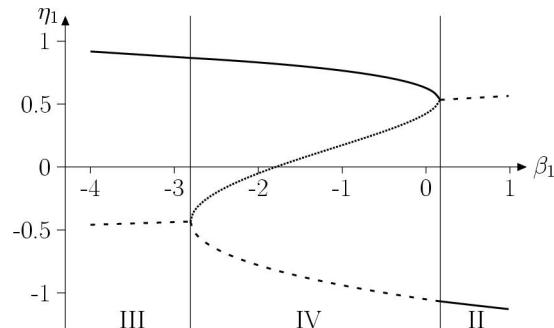


Рис. 2. Графики функций $\eta_1=f(\beta_1)$ и $\eta_2=f(\beta_1)$ при $\alpha_1=-6$,
 $\alpha_2=\delta_1=2, \alpha_3=1$
Fig. 2. Curves $\eta_1=f(\beta_1)$ and $\eta_2=f(\beta_1)$ at $\alpha_1=-6, \alpha_2=\delta_1=2, \alpha_3=1$

На рис. 2 приведены графики зависимости компонент параметра порядка от коэффициента β_1 (в направлении пунктирной прямой 1 на рис. 1), являющегося «аналогом» концентрации, при фиксированном значении α_1 («аналога» температуры) и других коэффициентов. Три кривые, соответствующие двухпараметрической фазе, и при этом – различным значениям k в (3), проведены линиями разного типа (сплошной, редким и частым пунктиром). Аналогично для двухпараметрических фаз «основное» решение показано сплошной линией, а решения «домены» – пунктирной. Так как превращения «II ↔ IV» и «III ↔ IV» являются переходами второго рода, то в ходе этих превращений компоненты параметра порядка не должны испытывать скачков, т.е. линии решений двухпараметрической и соответствующей однопараметрической фазы должны сливаться (это и видно на рис. 2).

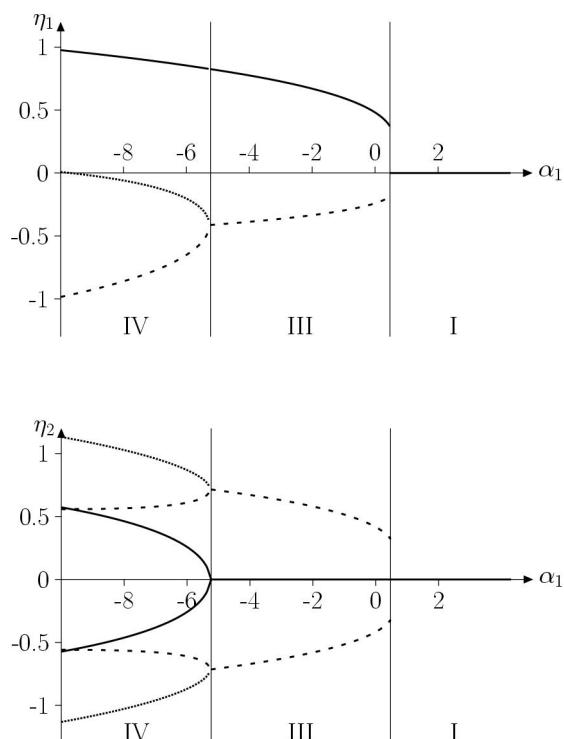


Рис. 3. Графики функций $\eta_1=f(\alpha_1)$ и $\eta_2=f(\alpha_1)$ при $\beta_1=-2,5$, $\alpha_2=\delta_1=2$, $\alpha_3=1$

Fig. 3. Curves $\eta_1=f(\alpha_1)$ and $\eta_2=f(\alpha_1)$ at $\beta_1=-2,5$, $\alpha_2=\delta_1=2$, $\alpha_3=1$

На границах устойчивости двухпараметрической фазы $\theta=0$, так что уравнение (2) имеет кратные корни, поэтому в соответствующих точках сливаются между собой те или иные две линии, отвечающие двухпараметрической фазе. Для этой же фазы линия, соответствующая значению $k=2$ в (3), может проходить через ноль. Можно показать, что на фазовой диаграмме в координатах « $\alpha_1-\beta_1$ » уравнение линии, на которой обра-

щается в ноль первая компонента параметра порядка, соответствующая двухпараметрической фазе и $k=2$, имеет вид

$$\alpha_1 = \frac{2\alpha_2}{\delta_1} \beta_1 - \frac{3\alpha_3}{\delta_1^2} \beta_1^2.$$

На рис. 3 показаны аналогичные графики для перехода из двухпараметрической фазы в фазу III, а затем – в высокосимметричную (пунктирная прямая 2 на рис. 1). Здесь зафиксирован коэффициент β_1 (концентрация), а изменяется коэффициент α_1 (температура). Переход второго рода из фазы IV в фазу III происходит непрерывно, тогда как переход «III ↔ I» сопровождается скачками компонент параметра порядка (переход первого рода).

ЛИТЕРАТУРА

- Ландау Л.Д. Собрание трудов. М.: Наука. 1969. Т. 1. С. 234-252;
Landau L.D. Collection of works. M.: Nauka. 1969. V. 1. P. 234-252 (in Russian).
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука. 1976. 584 с.;
Landau L.D., Lifshits E.M. Statistical physics. M.: Nauka. 1976. 584 p. (in Russian).
- Гуфан Ю.М., Сахненко В.П. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 1428-1438;
Gufan Yu.M., Sahnenco V.P. // JETF. 1975. V. 69. P. 1428-1438 (in Russian).
- Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука. 1982. 304с.;
Gufan Yu.M. Structural phase transitions. M.: Nauka. 1982. 304 p. (in Russian).
- Toledano J.-C., Toledano P. The Landau Theory of Phase Transitions. World Scientific. 1987. 451 p.
- Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука. 1984. 248с.;
Izumov Yu.A., Syromyatnikov V.N. Phase transitions and symmetry of crystals. M.: Nauka. 1984. 284 p. (in Russian).
- Сахненко В.П., Таланов В.М. // Физ. тв. тела. 1979. Т.21. Б.8. С.2435-2444;
Sakhnenko V.P., Talanov V.M. // Phys. Tv. Tela. 1979. V. 21. N 8. P. 2435-2444 (in Russian).
- Таланов В.М., Сенюшкин П.Б., Федий В.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Вып. 12. С. 44-47;
Talanov V.M., Senyushkin P.B., Fediy V.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. N 12. P. 44-47 (in Russian).
- Таланов В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Вып. 11. С. 110-113;
Talanov V.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. N 11. P. 110-113 (in Russian).
- Таланов В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1995. Вып. 7-9. С. 75-78;
Talanov V.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1995. N 7-9. P. 75-78 (in Russian).
- Таланов В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Вып. 5. С. 65-68;
Talanov V.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1997. N 5. P. 65-68 (in Russian).
- Таланов В.М., Федий В.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Вып. 6. С. 38-41;

- Talanov V.M., Fediy V.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1997. N 6. P. 38-41 (in Russian).
13. **Таланов В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Вып. 5. С. 23-24;
 - Talanov V.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. N 5. P. 23-24 (in Russian).
 14. **Таланов В.М., Федий В.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Вып. 1. С. 34-36;
 - Talanov V.M., Fediy V.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. N 1. P. 34-36 (in Russian).
 15. **Таланов В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Вып. 4. С. 23-27;
 - Talanov V.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. N 4. P. 23-27 (in Russian).
16. **Таланов В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Вып. 4. С. 16-17;
- Talanov V.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. N 4. P. 16-17 (in Russian).
17. **Таланов В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Вып. 6. С. 87-91;
- Talanov V.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. N 6. P. 87-91 (in Russian).
18. **Таланов В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Вып. 6. С. 91-93;
- Talanov V.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. N 6. P. 91-93 (in Russian).
19. **Wold A., Arnott R.J., Whipple E., Goodenough J.B.** // J. Appl. Phys. 1984. V. 34. N 4. P. 1085-1086.

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 546.185

А.И. Королева, В.М. Таланов, М.А. Савенкова

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ДВОЙНОЙ СИСТЕМЕ $RbPO_3 - Bi_2O_3$

(Ростовский государственный университет путей сообщения)
e-mail: hie@t.sure.ru

Методами физико-химического анализа исследовано взаимодействие компонентов системы $RbPO_3 - Bi_2O_3$ на границе расплав – твердая фаза и в твердой фазе. Установлено образование новых соединений $2RbPO_3 - Bi_2O_3$, плавящегося с разложением, и $RbPO_3 - Bi_2O_3$, плавящегося конгруэнтно. Анионы выделенных соединений по данным ИК-спектроскопии и хроматографии на бумаге относятся к цепочечным метаfosфатам.

Ключевые слова: метаfosфаты, оксид висмута (III), фазовая диаграмма, комплексообразование, линейное строение анионов, фосфатные стекла

Диаграммы состояния двойных систем из фосфатов и оксидов являются сложной и сравнительно малоизученной областью физико-химического анализа, а данные о взаимодействии метаfosфатов с оксидом висмута (III) практически отсутствуют. Возросший за последнее время интерес к конденсированным фосфатам метаfosфатного состава обусловлен их важным техническим значением, особенностями строения, проявляющимися в склонности к полимеризации и комплексообразованию [1]. Высокая реакционная способность метаfosфатов щелочных металлов по отношению к оксидам, в том числе тугоплавким, послужила основанием для использования этих соединений как связующих в составе безобжиговых материалов, композиционных материалов электротехнического назначения, фосфатных и силикофосфатных стекол с особыми свойствами [2,3].

В настоящей работе приводятся данные о взаимодействии метаfosфата рубидия с оксидом висмута (III) на границе расплав – твердая фаза и в твердой фазе. Диаграмма состояния системы $RbPO_3 - Bi_2O_3$ ранее не исследовалась.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диаграмма состояния системы $RbPO_3 - Bi_2O_3$ (рис. 1) построена по результатам термогравиметрического и рентгенофазового методов. Дериватограммы образцов получали на приборе системы Паулик, Паулик – Эрдеи. Скорость нагрева образцов 10 град/мин, точность измерения температур $\pm 3^\circ\text{C}$. Изучались кривые нагревания кристаллических сплавов, отожженных до равновесного состояния. Съемку рентгенограмм осуществляли на установке ДРОН-3; применялось медное излучение и никелевый фильтр. Межплоскостные расстояния (d , Å) находили по таблицам [4], отно-

сительную интенсивность выражали в процентах (J , %). Колебательные спектры поглощения записывали на спектрофотометре "Specord-75IK" в диапазоне частот 400-1600 cm^{-1} . Идентификацию ИК спектров выполняли с помощью [5]. Образцы для исследований готовили дисперсией порошков в вазелиновом масле. Дериватограммы, рентгенограммы и ИК спектры снимали на одних и тех же образцах. Хроматографирование соединений проводили по методике, приведенной в [6]. Показатели преломления кристаллов и стекол измеряли иммерсионным методом, плотность – пикнометрически [7].

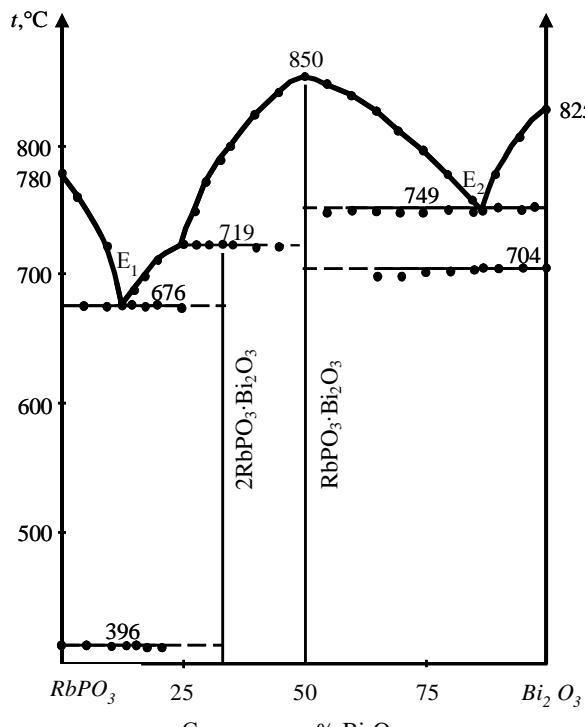


Рис. 1. Диаграмма состояния системы RbPO₃ – Bi₂O₃
Fig. 1. The state diagram of RbPO₃ – Bi₂O₃ system
Fig. 1. The state diagram of RbPO₃ – Bi₂O₃ system

Теплоту плавления и энтропию плавления соединений определяли по методике [8], точность измерений составляет $\pm 3\%$. Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ взяты из [9]. Кристаллизационную способность стекол изучали по методикам, приведенным в [10].

Оксид висмута (III) классификации «х.ч.» плавится при 825°C, полиморфное превращение зафиксировано при 704°C, как и в работе [11]. RbPO₃ получали сплавлением соответствующего нитрата (марки «х.ч.») и однозамещенного ортофосфата аммония (марки «ч.д.а.»), взятых в стехиометрическом соотношении. Метафосфат рубидия плавится при 780°C, имеет полиморфное превращение $\alpha\text{RbPO}_3 \Leftrightarrow \beta\text{RbPO}_3$ при 396°C [12].

Промежуточные составы системы образуют вязкие, трудно кристаллизующиеся расплавы,

склонные к стеклообразованию. Поэтому образцы для исследований готовили сплавлением компонентов с последующим длительным отжигом до установления равновесного состояния полной кристаллизации.

Все составы системы выражены в молекулярных процентах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Линия ликвидуса системы состоит из четырех ветвей, что является отражением сложных процессов фазообразования, происходящих на границе расплав – твердая фаза. Полиморфизм компонентов усложняет диаграмму состояния, увеличивает число новых линий, а также фазовых полей в твердом состоянии.

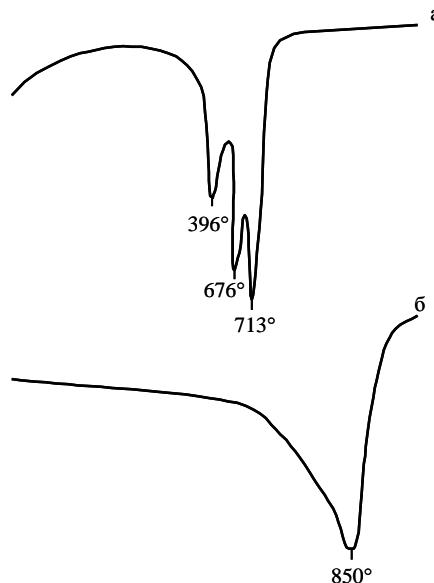
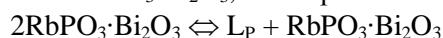


Рис. 2. Дериватограммы сплавов системы RbPO₃ – Bi₂O₃:
а – 20% Bi₂O₃, б – 50% Bi₂O₃
Fig. 2. Derivatogram of alloys for RbPO₃ – Bi₂O₃ system. a – 20% Bi₂O₃, b – 50% Bi₂O₃

На дериватограммах доэвтектических составов с 5 и 10 % Bi₂O₃ наблюдаются пики полиморфного превращения метафосфата рубидия, глубокие эндоэффекты плавления эвтектики и конца плавления. Эвтектика Е₁ располагается при 676°C и 13 % Bi₂O₃. Заэвтектические составы с содержанием 15, 20 и 25 % Bi₂O₃ проявляются на дериватограммах тремя эндоэффектами: полиморфного превращения RbPO₃, плавления эвтектики Е₁ и плавления кристаллов соединения 2RbPO₃·Bi₂O₃ (рис. 2а). Перитектическая точка (Р) находится при 719°C и 33 % Bi₂O₃. Соединение 2RbPO₃·Bi₂O₃ плавится инконгруэнтно: при 719°C происходит нонвариантный распад соединения на жидкую fazу (L_P) состава перитектики и твердую fazу состава RbPO₃·Bi₂O₃, что отражено схемой:



На дериватограммах образцов с содержанием Bi_2O_3 от 33 до 50 % прослеживаются, кроме эндоэффектов перитектического превращения, эндоэффекты конгруэнтного плавления соединения $\text{RbPO}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$. Дериватограмма образца состава 1:1 имеет четкий эндоэффект плавления соединения $\text{RbPO}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$ при 850°C, который соответствует открытому максимуму на фазовой диаграмме (рис. 2б).

Снимки сплавов от 50 до 87 % Bi_2O_3 характеризуются наличием трех эндоэффектов на кривых нагревания: полиморфного превращения Bi_2O_3 , плавления эвтектики E_2 и соединения $\text{RbPO}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$. Вторая эвтектика (E_2) на диаграмме состояния имеет координаты 749°C и 87 % Bi_2O_3 .

Термогравиметрические исследования свидетельствуют об отсутствии потери массы при плавлении образцов, содержащих 33 и 50 % Bi_2O_3 .

Рентгенофазовый анализ сплавов изученной системы подтверждает образование новых фаз с соотношением компонентов $\text{RbPO}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ как 2:1 и 1:1. Для соединения $2\text{RbPO}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$ наиболее интенсивными рефлексами являются (d , Å; J , %): 3,46(70); 2,94(100), 1,85(75). Рефлексы этого соединения наиболее отчетливо проявляются в интервале концентраций от 25 до 40 % Bi_2O_3 . На рентгенограмме соединения $\text{RbPO}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$ выявлены характеристические рефлексы 3,22(85), 3,13(100), 2,75(75), прослеживающиеся до 75 % Bi_2O_3 (рис. 3).

Результаты ИК-спектроскопии согласуются с фазообразованием в системе $\text{RbPO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$. ИК спектры составов соединений отличаются от спектров исходных компонентов. Вид ИК спектров выделенных соединений: интенсивность и количество полос поглощения в областях колебаний 670-790, 860-1030, 1085-1160 и 1255-1290 cm^{-1} позволяет классифицировать анионы соединений как метаfosфатные линейного строения [13]. Полосы в интервале 580-660 cm^{-1} в ИК спектрах соединений можно отнести к колебаниям всей цепочки POP как целого [14].

Образование новых соединений подтверждено данными хроматографии на бумаге. Сплас-

вы, отвечающие составам соединений, имеют только одно пятно, оставшееся на старте, что свидетельствует о высокополимерном строении анионов.

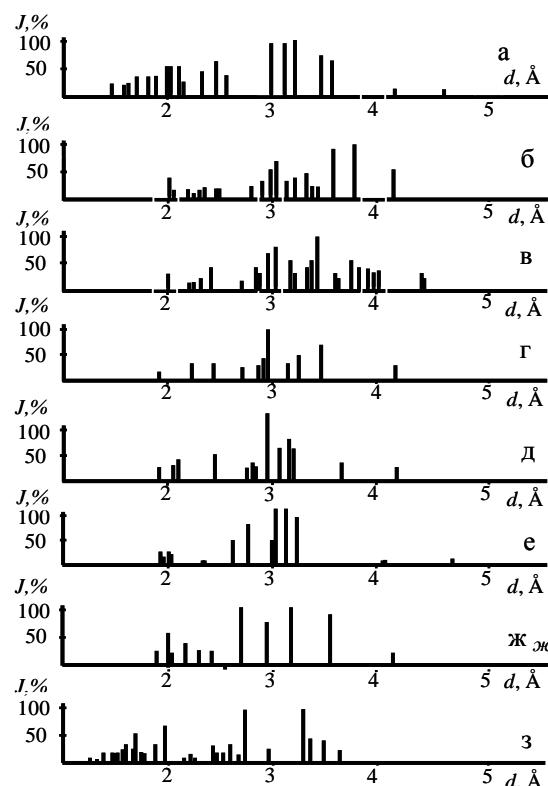


Рис. 3. Штрихрентгенограммы сплавов системы $\text{RbPO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (моль. %, Bi_2O_3): а) 0, б) 10, в) 15; г) 33, д) 40; е) 50, ж) 80, жж) 100

Fig. 3. Dash X-ray patterns of alloys for $\text{RbPO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ system (mol% of Bi_2O_3). а) 0, б) 10, в) 15; г) 33, д) 40; е) 50, ж) 80, жж) 100

В табл. 1 приведены значения физико-химических констант соединений, полученных экспериментально и расчетным путем. Для стекломатериалов, отвечающих составам соединений, определены некоторые свойства (табл. 2).

При переходе веществ из кристаллического в стеклообразное состояние увеличиваются значения молекулярной рефракции, что указывает на хаотичность в расположении структурных составляющих фосфатного стекла [15].

Таблица I

Свойства кристаллических комплексов
Table 1. Properties of crystal complexes

Состав соединений	Теплота плавления, кДж/моль	Энтропия плавления, Дж/ моль·К	Плотность, г/см ³	Показатель преломления	Молярная рефракция, см ³ /моль		Мольный объем, см ³ /моль
					эксперимент	аддитивн.	
$2\text{RbPO}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$	15,46	15,20	4,89	$n_g = 1,738$ $n_p = 1,710$	64,53	63,91	162,54
$\text{RbPO}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$	17,81	15,21	5,96	$n_g = 1,799$ $n_p = 1,776$	44,63	43,78	105,77

Таблица 2

Свойства стекол системы RbPO₃ – Bi₂O₃
Table 2. Properties of glasses of system RbPO₃ – Bi₂O₃

Состав	Плотность, г/см ³	Показатель прелом- ления	Температура, °C			Молярная рефракция, см ³ /моль	Мольный объем, см ³ / моль
			Стекло- вания	Размяг- чения	Растека- ния		
$\text{Rb}_2\text{O P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$	4,58	1,702	408	459	560	67,16	173,55
	5,45	1,751	522	578	683	47,19	115,67

Такие свойства как сравнительно низкие температуры размягчения и растекания, в сочетании с большими значениями показателя преломления и плотности, цепны в технологии специальных легкоплавких стекол, необходимых современной промышленности.

Стекломатериалы состава соединений с добавкой до 1,0 мол. % оксида бора могут быть использованы для получения пьезокерамики для фильтровых устройств телевизионного приборостроения с улучшенными акустическими характеристиками [16]. Благодаря легкоплавкости фосфатные стекла более технологичны, чем силикатные, поэтому проще в приготовлении.

Образование соединений в изученной системе, по-видимому, можно объяснить существенной разницей степени ковалентности связей (%) Rb–O (9) и Bi–O (34) [17], а также отличием радиусов (Å) катионов Rb⁺ (1,49) и Bi³⁺ (1,20) [18], что в совокупности с полимерной природой RbPO₃ способствует комплексообразованию при кристаллизации из фосфатных расплавов.

ВЫВОДЫ

Экспериментально установлено, что взаимодействие компонентов системы RbPO₃–Bi₂O₃ сопровождается комплексообразованием.

ИК спектры выделенных соединений свидетельствуют о линейном строении аниона. Этот результат подтверждается также данными хроматографического анализа.

Возрастание молярной рефракции и мольного объема стекол состава соединений, по сравнению с кристаллическим состоянием, указывает на устойчивость аморфной фазы.

Полученные данные по кристаллизационной способности свидетельствуют о перспективных технологических и эксплуатационных свойствах синтезированных стекломатериалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир. 1982. 650 с.;
Corbridge D. Phosphorous. The Foundations of Chemistry, Biochemistry and Technology. M. Mir. 1982. 650 p. (in Russian).
2. Аснович З.З., Забырина К.И., Колганова В.А. Электроизоляционные материалы высокой нагревостойкости. М.: Энергия. 1985. 240 с.;
Asnovich Z.Z., Zabyrina K.I., Kolganova V.A. The Electric-isolation Materials of High Heat-resistance. M.: Energiya. 1985. 240 p. (in Russian).
3. Лазерные фосфатные стекла. / Под ред. М.Е. Жаботинского. М.: Наука. 1986. 352 с.;
The laser phosphate glasses. / Ed. by M.E. Zhabotinskiy. M.: Nauka. 1986. 352 p. (in Russian).
4. Гиллер Я.А. Таблицы межплоскостных расстояний. Т.1,2. М.: Недра. 1970. 375 с.;
Giller Ya.A. Tables of the intersurface distances. M.: Nedra. 1970. V. 1,2. 375 p. (in Russian).
5. Атлас инфракрасных спектров фосфатов (конденсированные фосфаты). / Под ред. Мельниковой Р.Я. М.: Наука. 1985. 240 с.;
Book of the phosphorous infrared spectra (the condensed phosphates). Ed. by Melnikova R.Ya. M.: Nauka. 1985. 240 p. (in Russian).
6. Мельникова Л.В., Савенкова М.А., Мардиросова И.В. // Хроматограф. журн. 1995. № 4. с. 51-55;
Melnikova L.V., Savenkova M.A., Mardirosova I.V. // Khromatograph. Zhurn. 1995. N 4. P. 51-55 (in Russian).
7. Физический практикум / Под ред. Иверонова И.В. М.: Наука. 1987. 327 с.;
Physical practical book / Ed. by Iveronova I.V. M.: Nauka. 1987. 327 p. (in Russian).
8. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара: СГУ. 1996. 270 с.;
Egunov V.P. The Introduction into Thermal Analysis. Samara: SSU. 1996. 270 p. (in Russian).
9. Термические константы веществ: справочник. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ. 1981. Вып. 10. Ч. 2. 442 с.;
Thermal Constants of Substances. Reference book. / Ed. by Glushko V.P. M.: VINITI. 1981. N 10. V. 2. 442 p. (in Russian).
10. Леко В.К., Марузин О.В. Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука. 1985. 166 с.;
Leko V.K., Maruzin O.V. The properties of the quartz glass. L: Nauka. 1985. 166 p. (in Russian).
11. Королева А.И., Савенкова М.А., Таланов В.М. // Вестник РГУПС. 2012. Т. 1. № 45. С. 122-129;
Koroleva A.I., Savenkova M.A., Talanov V.M. // Vestnik RSTU. 2012. V 1. N 45. P. 122-129 (in Russian).
12. Савенкова М.А., Таланов В.М. // Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. 2010. № 3. С. 88-91;
Savenkova M.A., Talanov V.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Sev.-Kauv. Region. 2010. N 3. P. 88-91 (in Russian).
13. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Плышевский С.В. Химия и технология метафосфатов. Минск.: Университетское. 1985. 192 с.;
Kuzmenkov M.I., Pechkovskiy V.V., Plyshevskiy S.V. Chemistry and Technology of Metaphosphates. Minsk.: University. 1985. 192 p. (in Russian).

14. Королева А.И., Савенкова М.А., Вассель Н.П. // Тез. докл. междунар. научно-практич. конф. «Строительство-2008». Ростов-на-Дону.: РГСУ. 2008. С. 195-196; **Koroleva A.I., Savenkova M.A., Vassel N.P.** // Proceedings of International Scientific-Practical Conf. «Construction-2008». Rostov-on-Don.: RSCU. 2008. P. 195-196 (in Russian).
15. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия. 1984. 348 с.; **Appen A.A.** Chemistry of Glass. L.: Khimiya. 1984. 348 p. (in Russian).
16. Колесников В.И., Савенкова М.А., Королева А.И. // Материалы междунар. научно-практич. конф. «Проблемы синергетики в трибологии, трибоэлектрохимии и механотронике». Новочеркасск.: ЮРГТУ. 2008. С. 6-10;
17. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск.: Сиб. отд. АН СССР. 1972. 183 с.; **Batsanov S.S.** Electric Negativity of Elements and Chemical Bond. Novosibirsk.: Siberian Branch of the Academy of Sciences of the USSR. 1972. 183 p. (in Russian).
18. Бокий Г.В. Кристаллохимия. М.: Наука. 1981. 400 с.; **Bokiy G.V.** Crystalchemistry. M.: Nauka. 1981. 400 p. (in Russian).

Кафедра химии

УДК 678.762.2

А.С. Высоковский, И.С. Коротнева, В.Г. Курбатов, И.В. Голиков

КОМБИНАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРИВИВОЧНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЭМУЛЬСИИ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: vysokovskiyas@ystu.ru; korotnevais@ystu.ru; kurbatovvg@list.ru, golikoviv@ystu.ru

Установлено, что при получении латексов затравочных сополимеров использование синергетических комбинаций поверхностно-активных веществ наиболее предпочтительно. Для осуществления прививочной сополимеризации в эмульсии следует учитывать не только синергетическую эффективность комбинаций эмульгаторов, но и различную способность индивидуальных компонентов смеси адсорбироваться на поверхности полимерных частиц.

Ключевые слова: привитые сополимеры, смешанные мицеллы, синергизм, диаметр латексных частиц

В последние годы интерес, проявляемый к графт-сополимерам эмульсионной полимеризации, объясняется тем, что, изменяя их состав и структуру, можно получать материалы с различными заранее заданными свойствами.

Обязательным компонентом при эмульсионной полимеризации является эмульгатор, основное назначение которого состоит в увеличении устойчивости эмульсии мономеров в воде и стабилизации коллоидной дисперсии образующегося полимера.

Во многих случаях поверхностно-активные вещества применяются в виде смесей двух и более компонентов, каждый из которых способен к мицеллообразованию в своем индивидуальном растворе. В более широком понимании это растворы, в которых образуются смешанные мицел-

лы. Часто бинарные и многокомпонентные смеси ПАВ обладают большей или меньшей эффективностью, чем индивидуальные компоненты [1], т. е. проявляется синергизм или антагонизм их физико-химического действия. Для максимально эффективного использования смесей ПАВ необходимо понимать процессы взаимодействия между ПАВ и их влияние на процесс получения, а также характеристики синтезируемого латекса.

В ранее проведенных исследованиях [1, 2] был установлен синергизм действия комбинации ПАВ (натриевая соль сульфата эфира алкилфенола и алкилбензолсульфонат натрия) по сравнению с индивидуальными компонентами. В настоящей работе установлена зависимость распределения частиц по размерам, их числа и суммарной площади поверхности для латексов затравочных бутади-

ен-стирол-бутилакрилатных и привитых карбоксилсодержащих бутадиен-стирол-бутилакрилат-метакриламидных сополимеров по ходу процесса синтеза.

Распределение частиц латексов по размерам определялось методом динамического светорассеяния на лазерном анализаторе размеров частиц Microtrac S3500.

Таблица 1
Распределение частиц по размерам для латекса затравочного бутадиен-стирол-бутилакрилатного сополимера

Table 1. Latex particle size distribution for seed (butadiene-styrene-butylacrylate) copolymer

Размер частиц, нм	Содержание частиц в латексе, %				
	Выход полимера, %				
	18	38	46	60	89
21,48	5,25	-	-	-	-
25,55	23	3,78	-	-	-
30,4	31,39	21,05	-	-	-
36,1	25,14	28,15	18,68	4,3	4,28
43	11,36	25,33	31,25	24,81	22,97
51,1	3,13	14,58	29,78	32,02	33,1
60,8	0,62	5,45	15,25	24,65	25,6
72,3	0,1	1,37	4,22	10,78	9,71
85,9	0,01	0,25	0,73	2,86	2,68
102,2	-	0,04	0,09	0,51	0,56
121,5	-	-	-	0,07	0,09
144,5	-	-	-	-	0,01

Из данных, представленных в табл. 1 и на рис. 1(а) и 1(б), видно, что происходит увеличение диаметра частиц, суммарная поверхность частиц латекса в ходе полимеризации остается практически постоянной, так как увеличение поверхности отдельных частиц компенсируется уменьшением их числа в результате коалесценции. Коалесцируют прежде всего мелкие частицы, обладающие более интенсивным броуновским движением.

В работе [1] показано, что при использовании синергетической смеси ПАВ для насыщения латекса-«затравки» не удавалось добиться адсорбционной насыщенности 80 %, поскольку не весь добавленный эмульгатор адсорбировался на поверхности частиц, что негативноказывалось на устойчивости системы при синтезе латекса привитого сополимера. В данной работе для синтеза латекса затравочного сополимера использовалась комбинация ПАВ с содержанием натриевой соли сульфата эфира алкилфенола- 0,4 м.д. (массовые доли), а для получения латекса привитого сополимера насыщение латекса-«затравки» проводилось комбинацией ПАВ того же состава и алкилбензолсульфонатом натрия.

При осуществлении прививочной сополимеризации эмульсионным методом использованы

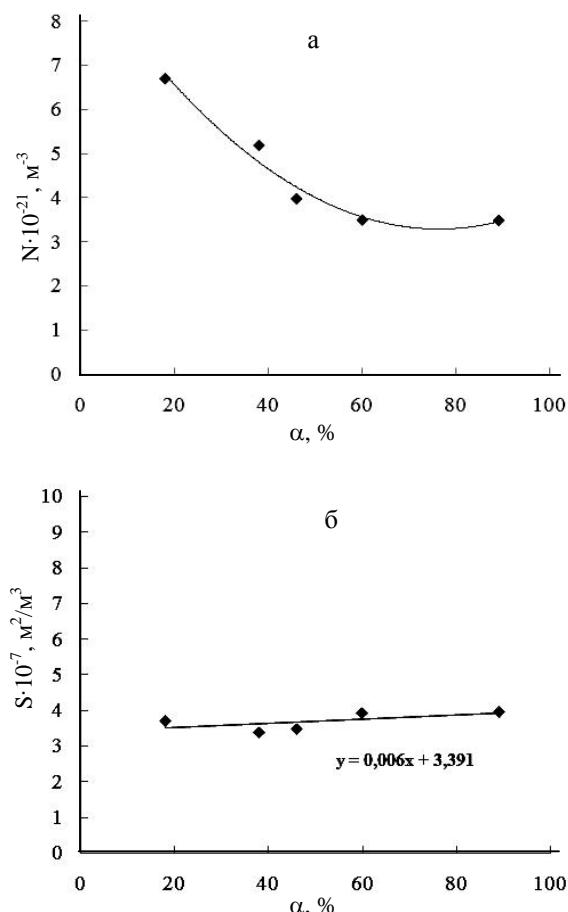


Рис. 1. Зависимость числа (а) и суммарной площади поверхности частиц (б) для латекса затравочного бутадиен-стирол-бутилакрилатного сополимера от выхода полимера. N – число частиц; S – суммарная площадь поверхности частиц; α – выход полимера

Fig. 1. Dependence of the number (a) and total surface square (b) of particles for latex of the seed (butadiene-styrene-butylacrylate) copolymer on polymer yield. N – the number of particles; S – the total surface square of the particles; α – polymer yield

традиционные рецепты, включающие затравочный латекс, к которому добавлялись мономеры, ПАВ, инициатор радикального типа, и другие добавки. По ходу синтеза латексов привитых карбоксилсодержащих бутадиен-стирол-бутилакрилат-метакриламидных сополимеров (табл. 2, рис. 2(а) и 2(б)) происходит значительное увеличение диаметра латексных частиц (по сравнению с частицами латекса – «затравки») при небольшом снижении их количества (видимо, за счет коалесценции). Уменьшение количества латексных частиц к концу процесса в случае использования для насыщения комбинации ПАВ более значительное и составляет 20%. При использовании алкилбензолсульфоната натрия сокращение числа частиц от начала процесса составило не более 8%. Возможно, это связано с большей вероятностью адсорбции молекул алкилбензолсульфоната натрия на поверхности латексных частиц, что подтверж-

ждает ранее полученные результаты [1]. Суммарная площадь поверхности частиц полимера возросла примерно на 80% и в том и в другом случае. При использовании для насыщения «затравки», как комбинации ПАВ, так и одного из компонентов – алкилбензолсульфоната натрия происходит прививочная сополимеризация на частицах латекса-«затравки», поскольку не обнаружено мелких частиц даже на ранних стадиях процесса.

Таблица 2

Распределение частиц по размерам для латексов привитых карбоксилсодержащих бутадиен-стирол-

бутилакрилат-метакриламидных сополимеров

Table 2. Latex particle size distribution for latexes of grafted carboxylic (butadiene-styrene-butylacrylate-methacrylamide) copolymers

Размер частиц, нм	Содержание частиц в латексе, дополнитель- но насыщенном алкилбензолсульфо- натом натрия, %		Содержание частиц в латексе, дополнитель- но насыщенном комбинацией ПАВ, %		Выход полимера, %	
	3	58	87	2	48	
43				5,62	-	-
51,1	16,6	-		19,7	-	-
60,8	26,5	-		26,5	4,29	-
72,3	28,8	17,9	16,2	24,9	17	11,7
85,9	19,1	31,1	27,1	15,5	26,3	23,7
102	7,12	29,1	28	6,04	27,7	30,5
122	1,58	15,6	18,4	1,48	17,6	22,4
145	0,25	5,06	7,75	0,24	5,96	9,09
172	0,04	1,07	2,13	0,02	1,05	2,19
204	-	0,15	0,4	-	0,1	0,39
243	-	-	0,03	-	-	0,07

Латекс привитого карбоксилсодержащего бутадиен-стирол-бутилакрилат-метакриламидного сополимера дополнительно стабилизированный только алкилбензолсульфонатом натрия оказался более устойчивым в процессе синтеза.

Таким образом, при получении латексов затравочных сополимеров целесообразней использовать синергетические комбинации ПАВ, обеспечивающие достаточную скорость синтеза и агрегативную стабильность, а на стадии получения латексов привитых сополимеров необходимо учитывать не только синергетическую эффективность комбинаций ПАВ, но и различную способ-

ность индивидуальных компонентов смеси адсорбироваться на поверхности полимерных частиц.

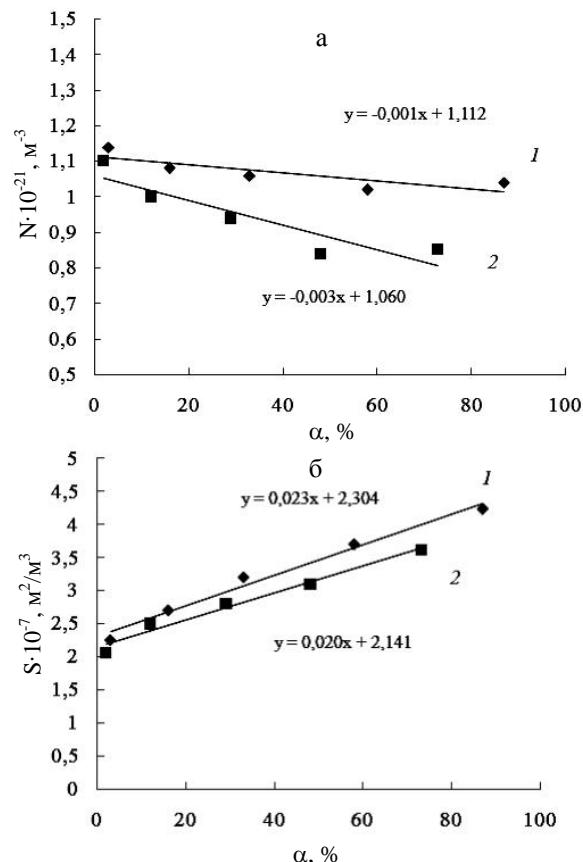


Рис. 2. Зависимость числа (а) и суммарной площади поверхности частиц (б) для латексов привитых карбоксилсодержащих бутадиен-стирол-бутилакрилат-метакриламидных сополимеров от выхода полимера: 1 – данные для латекса, насыщенного алкилбензолсульфонатом натрия; 2 – данные для латекса, насыщенного комбинацией эмульгаторов

Fig. 2. Dependence of the number (a) and total surface square (b) of latex particles for the graft carboxylic (butadiene-styrene-butylacrylate-methacrylamide) copolymers on polymer yield: 1 – data for latex saturated by sodium alkyl benzene sulfonate; 2 – data for latex saturated by surfactant combination

ЛИТЕРАТУРА

1. Высоковский А.С., Коротнева И.С., Данилов С.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 84-86;
Vysokovskiy A.S., Korotneva I.S., Danilov S.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 84-86 (in Russian).
2. Высоковский А.С., Коротнева И.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 6. С. 73-75;
Vysokovskiy A.S., Korotneva I.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 6. P. 73-75 (in Russian).

Кафедра технологии полимерных материалов

С.Ю. Смирнова, М.Е. Соловьев

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОТРЫВА ВОДОРОДА В УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛАХ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: eol1n@rambler.ru, soloviev56@gmail.com

Квантово-химическим методом DFT B3LYP/6-31G рассчитаны термодинамические функции реакции отрыва водорода в углеводородном радикале жирных кислот различной непредельности. Проанализировано влияние положения реакционного центра относительно двойных связей и конформации бисаллильной группировки на реакционную способность соединений в рассматриваемой реакции.*

Ключевые слова: метод DFT B3LYP/6-31G*, полиненасыщенные жирные кислоты, пентадиенильный радикал, энергия реакции, энталпия реакции

Полиненасыщенные жирные кислоты природного характера (разделяются на моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гексаеновые) являются обязательными компонентами многих клеточных структур организма, прежде всего мембран и имеются в организме человека в значительных количествах.

Функциональная роль полиненасыщенных жирных кислот заключается в нормализации деятельности всех мембранных структур клеток и внутриклеточной передачи информации, а также они являются предшественниками образующихся из них чрезвычайно активных и важных биорегуляторов. Физиологической функцией окислительного превращения является регуляция обновления, распада ненасыщенных структурных липидов [1].

Строение углеводородных радикалов полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) можно описать обобщенной формулой:



Характерная деталь структур ПНЖК ($n \geq 2$)

– наличие бисаллильных метиленовых групп – CH_2- , фланкированных двумя двойными связями, что определяет их способность к окислительным превращениям [2].

Именно в клеточных мембранах чаще наблюдается окислительное превращение полиненасыщенных жирных кислот [3]. К продуктам перекисного окисления ненасыщенных жирных кислот относят гидроперекиси липидов, альдегиды, ма-лоновый диальдегид, другие диальдегиды, кетоны, спирты, эпоксиды [4]. Активаторами такого окисления липидов служат свободнорадикальные формы кислорода, образующиеся при его одноэлектронном восстановлении.

В последнее время к исследованию окислительных превращений в ПНЖК проявляется большой интерес. В работе [5] была рассмотрена

реакционная способность в реакции переноса атома водорода ненасыщенных жирных кислот в разном положении по отношению к двойной связи, при взаимодействии с кислородом в неферментативных и ферментативных системах [6,7]. Авторами были определены абсолютные скорости переноса атома водорода из серии ненасыщенных жирных кислот в перокси-радикалы путем использования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при низких температурах. Было установлено наличие линейной зависимости между константой скорости реакции отрыва водорода и количеством водородных атомов в пентадиенильных структурах. Вместе с тем на практике данная реакция протекает при положительных температурах, когда имеется распределение по конформациям. В связи с этим представляло интерес провести более детальное квантово-химическое исследование механизма реакции отрыва водорода в углеводородных радикалах жирных кислот: $\text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}\cdot$.

В качестве объектов исследования были выбраны жирные кислоты с длиной углеродной цепи C17 и количеством двойных связей $n=0-3$: стеариновая ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), олеиновая ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$), линолевая ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$) и линоленовая (α и γ), а также соответствующие им углеводороды. Формулы кислот и позиции углеродных атомов показаны на рис. 1.

Вычисления (энергия реакции и энталпия) выполнены с помощью пакета FireFly [8] методом функционала плотности DFT B3LYP/6-31G* [9].

Отрыв атома водорода осуществляли от углерода, находящегося в различной позиции: в α -положении по отношению к двойной связи и от бисаллильных метиленовых групп – CH_2- , расположенных между двумя двойными связями. В

стеариновой и олеиновой кислотах отрыв атома водорода осуществляли в позиции С11. В линолевой кислоте, кроме позиции С11, были дополнительно исследованы позиции отрыва С8 и С14. Линоленовая кислота существует в виде двух кислот α и γ , различающихся местоположением двойных связей в молекуле. Отрыв атома водорода производили от α -линолевой кислоты в позициях С8, С11, С14, С17, от γ -линоленовой кислоты в позициях С5, С8, С11, С14. Результаты вычислений представлены в табл. 1.

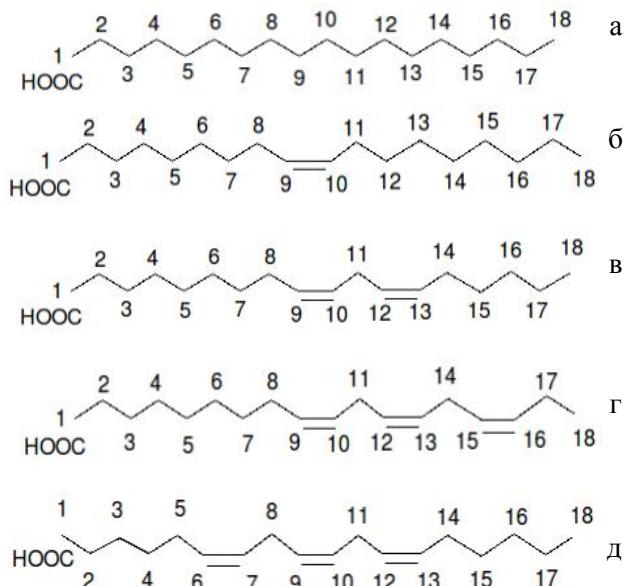


Рис. 1. Формулы исследуемых кислот: а – стеариновая кислота; б – олеиновая кислота; в – линолевая кислота; г – α -линоленовая кислота; д – γ -линоленовая кислота

Fig. 1. The formula of acids under study: а – stearic acid, б – oleic acid, в – linoleic acid, г – α -linolenic acid, д – γ -linolenic acid

Таблица 1

Энергии образования радикалов жирных кислот
Table 1. Formation energy of fatty acids radicals

Название жирной кислоты	Позиция атома С, от которого происходит отрыв атома Н	Е отрыва атома Н, кДж/моль
стеариновая	11	401
олеиновая	11	355
линолевая	8	361
	11	297
	14	361
α -линоленовая	8	354
	11	297
	14	306
	17	353
γ -линоленовая	5	355
	8	307
	11	303
	14	356

Энергию реакции (электронную составляющую полной энергии) рассчитывали как разность суммарной энергии электронных подсистем продуктов радикального распада и исходных реагентов. Как видно, энергия образования радикалов изученных кислот при отрыве водорода от атома углерода снижается с ростом n – количеством двойных связей в молекуле кислоты. Это связано с тем, что реакция протекает с образованием сопряженного и поэтому термодинамически выгодного пентадиенильного радикала, в котором неспаренный электрон делокализован по пяти атомам углерода, что значительно увеличивает энергию стабилизации радикала.

На энергию образования радикала кислоты не влияет близость расположения карбоксильной группы и длина углеводородного “хвоста”. Это иллюстрируется результатами расчетов распределения частичных зарядов по Малликену на атомах углерода в молекуле линолевой кислоты и соответствующего пентадиенильного радикала, что показано на рис. 2. Как видно, наибольший положительный заряд имеет атом углерода в карбоксигруппе, что объясняется, естественно, наличием в ней двух электроотрицательных атомов кислорода. Следующий за ним атом С2 имеет избыточный отрицательный заряд, который постепенно спадает, а затем снова увеличивается при приближении к двойной связи. В некотором смысле похожее распределение зарядов имеет место и на другом конце молекулы, начиная от углерода метильной группы. Видно, что возмущение, вносимое концевыми атомами при приближении к двойной связи, полностью спадает и заменяется возмущением, вызываемым двойной связью. В результате заряды на α -углеродных атомах С8 и С14 становятся практически не различимы. Хорошо видно также, что разница в распределении зарядов для кислоты и радикала существенным образом различается только в пределах бис-аллильной группировки, в которой и происходит делокализация неспаренного электрона.

Для оценки вклада колебательно-вращательного и поступательного движений в термодинамические функции была рассчитана энталпия реакции отрыва водорода в жирных кислотах, усредненная по типам кислот и соответствующих им углеводородов с длиной цепи С17. При вычислении вкладов колебательно-вращательных движений в энталпию соединений в приближении «жесткий ротор – гармонический осциллятор» наличие минимума на поверхностях потенциальной энергии контролировали по отсутствию отрицательных собственных значений матрицы Гессе. Энталпию реакции рассчитывали как разность

суммарных энталпий продуктов реакции и исходных соединений. Данные представлены в табл. 2. В среднем по изученным соединениям вклад колебательно - вращательного движения в энталпию реакции составляет 26 кДж/моль для непредельных углеводородов и 35 кДж/моль для насыщенных

алкана. Наличие карбоксильной группы практически не влияет на электронную составляющую энталпии реакции, но достаточно существенно изменяет колебательную статсумму, чем и объясняется некоторая разница в энталпии реакции для углеводородов и кислот.

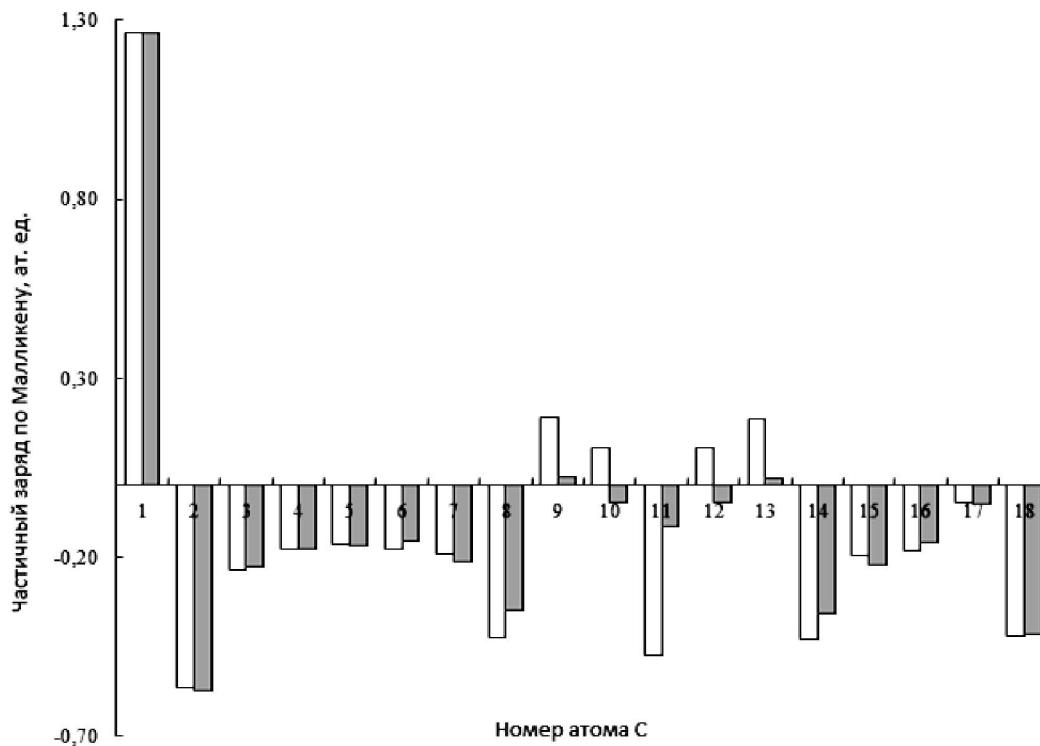


Рис. 2. Распределение частичных зарядов по Малликену на атомах углерода в линолевой кислоте и соответствующем ей радикале при отрыве водорода от атома C11, где □ - линолевая кислота, ■ - радикал линолевой кислоты в позиции отрыва C11
Fig. 2. Distribution of partial charges on Mulliken on the carbon atoms in linoleic acid and the corresponding to it radical at the detachment of hydrogen atom from C11 atom, where □ - linoleic acid, ■ - linoleic acid radical in position of C11 detachment

Таблица 2

Средняя энталпия реакции образования радикалов в жирных кислотах и соответствующих им углеводородах

Table 2. Average enthalpy of formation of radicals in fatty acids and corresponding to them hydrocarbons

	Средняя энталпия реакции, кДж/моль	
	Углеводороды класса C17	Жирные кислоты
α-углеродный атом	354	321
бисаллильная группа -CH ₂ -	254	264

С ростом п энталпия реакции уменьшается, что качественно согласуется с данными констант скорости реакции при низких температурах, рассчитанными в [5]. Однако, следует учитывать, что при положительных температурах возможно внутреннее вращение в углеводородных фрагментах кислот, особенно для C-C связей, примыкающих к двойной [10].

При стабилизации пентадиенильного радикала наиболее выгодной является *транс*-конформация, при которой обеспечивается делокализация неспаренного электрона по всем пяти атомам (рис. 3). Пять атомов углерода пентадиена лежат в одной плоскости, в которой двойные связи сопряжены друг с другом, что обеспечивает стабилизацию молекулы и ее минимальную энергию. Однако при возможности внутреннего вращения не исключена конформация, показанная на рис. 4, соответствующая локальному минимуму энергии.

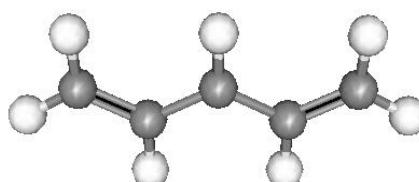


Рис. 3. Радикал пентадиена в *транс*-конформации
Fig. 3. Pentadienyl radical in *trans*-conformation

В этой конформации, как показывает расчет, неспаренный электрон делокализован в меньшей степени, в результате чего энергия отрыва водорода в этом случае оказывается существенно выше и практически совпадает с энергией реакции отрыва водорода у α -углеродного атома при изолированной двойной связи.

При повышении температуры доля состояний, при которых стабилизация радикала будет происходить в локальных минимумах, соответствующих конформации, показанной на рис. 4, будет возрастать, в результате чего линейная зависимость скорости реакции от числа двойных связей, наблюдавшаяся в [5] при низких температурах, по-видимому, будет нарушаться.

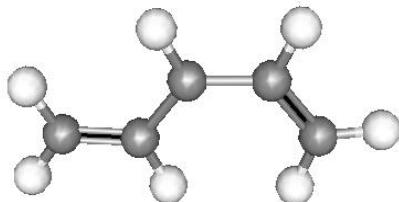


Рис. 4. Радикал пентадиена в *cis*-конформации
Fig. 4. Pentadienil radical in *cis*-conformation

ЛИТЕРАТУРА

- Строев Е.А. Биологическая химия. Учебник для фармац. ин-тов и фармац. фак. мед. ин-тов. М.: Высшая школа. 1986. 479 с.;
Stroev E.A. Biological chemistry. Textbook for pharmaceutical and pharmacy institutions. M.: Vissaya shkola. 1986. 479 p. (in Russian).
- Могилевич М.М., Плисс Е.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. М.: Химия. 1990. 240с.;
Mogilevich M.M., Pliss E.M. Oxidation and oxidative polymerization of unsaturated compounds. M.: Khimiya. 1990. 240 p. (in Russian).
- www.health-ua.org/archivies/health/716.html
- Николаев А.Я. Биологическая химия. М.: Химия. 2004. 353 с.;
Nikolaev A.Ya. Biological Chemistry. M.: Khimiya. 2004. 353 p. (in Russian).
- Kitaguchi H., Ohkubo K., Ogo S., Fukuzumi S. // The Royal Society of Chemistry. 2006. P. 979-981.
- Jonsson T., Glickman M.H., Sun S., Klminan J.P. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 10319-10321.
- Peng, S., van der Donk W.A. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. 8988 p.
- <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- Levine I.A. Quantum Chemistry. 5-th ed. New Jersey. Upper Sadle River: Prentice-Hall. 2000.
- Соловьев М.М., Соловьев М.Е., Ефимов В.А., Туров Б.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 2003. Т. 46. Вып. 9. С. 35-37;
Solovyov M.M., Solovyov M. E., Efimov V.A., Turov B.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 9. P. 35-37 (in Russian).

Кафедра химии и технологии переработки эластомеров

УДК 631.895

С.В. Шорин*, Н.В. Ксандров*, Г.В. Пастухова*, А.В. Солдатов**

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СЛОЖНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА И АММОФОСА В СКОРОСТНОМ БАРАБАННОМ ГРАНУЛЯТОРЕ

(*Дзержинский политехнический институт (филиал)

Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева,

**Научно-исследовательский институт карбамида)

e-mail: shorin-sergey@mail.ru

Рассмотрен процесс получения гранулированных сложных удобрений, изучены физико-механические и химические свойства полученных удобрений.

Ключевые слова: карбамид, аммофос, гранулирование, барабанный гранулятор, минеральные удобрения

В последние годы рост объемов потребления удобрений был достаточно стабильным – 1,5% в год. Некоторый спад наблюдался лишь в 2006 году, что было связано со снижением объемов потребления калийных и фосфорных удобрений. С наступлением экономического кризиса в августе 2008 года производители удобрений оказались в непростом положении. В связи с падением цен на нефть вопрос развития рынка альтернативного топлива, в частности рынка биотоплива, потерял актуальность. Таким образом, спекулятивный момент, в свое время взвинтивший цены на зерновые культуры, которые, в свою очередь, используются как главный компонент в производстве биотоплива, потерял свое значение. Так что проекты по повышению урожайности при помощи удобрений перестали подстегивать спрос на удобрения, и цены на удобрения снизились. Кроме того, высокая урожайность в этом году способствовала накоплению существенных запасов зерна.

Ключевым фактором в 2009 г. было стремительное падение цен во всех продуктовых сегментах, которое началось в 4-м квартале 2008 г. В то же время объемы продаж начали восстанавливаться после резкого снижения уже с конца 1-го квартала 2009 г. по мере того, как цены достигли дна сначала в азотном сегменте, затем для продукции фосфорной группы. Во второй половине 2009 г. продажи удобрений начали возвращаться к своим среднестатистическим уровням. В 2010 г. восстановление рынка продолжилось. В первые месяцы 2010 г. высокий спрос со стороны конечных потребителей в сочетании с истощением то-

варных запасов, помог ценам на азотные удобрения вырасти до средних уровней.

По расчетам в 2011/2012 гг. производство удобрений возрастет до 241 млн. т. А вот данные по мировому спросу: в 2011/2012 году – 216 млн. т. Теперь по видам удобрений. Азотных удобрений на рынке к 2012 году будет на 23,1 млн. т больше, чем сегодня. Фосфорных удобрений промышленность предложит больше на 6,3 млн. т, а калийных – на 4,9 млн. т. Увеличение использования удобрений закономерно влечет за собой потребность в расширении их ассортимента. Еще 10-15 лет тому назад в нашей стране безусловное предпочтение отдавалось водорастворимым минеральным удобрениям, поэтому единственным по существу фактором агрохимической целесообразности являлось содержание и соотношение в них питательных элементов. В настоящее время общепризнанно, что водорастворимость является далеко не однозначной характеристикой агрохимической ценности удобрений, особенно с учетом многообразия почвенно-климатических условий нашей страны. На первое место выходит качество удобрений.

Проблема качества минеральных удобрений имеет исключительно большое значение, особенно с учетом больших объемов и сезонности применения их в сельском хозяйстве. На первом этапе развития туковой промышленности для улучшения качества продукции в первую очередь решались задачи получения удобрений с лучшим химическим составом.

К основным направлениям улучшения качества, выработанным более чем столетней практикой применения удобрений в мире, относят: повышение концентрации питательных веществ; увеличение производства и расширение ассортимента наиболее целесообразных для сельского хозяйства удобрений; улучшение физических свойств удобрений путем усовершенствования технологии их производства и применения специальных кондиционирующих добавок.

Улучшение качества минеральных удобрений определяет уровень их агрохимической и экономической эффективности. Важнейшим показателем качества удобрений является их химический состав и физико-механические характеристики, которые влияют на условия производства, хранения, транспортирования и непосредственного применения в сельском хозяйстве. Улучшение качества минеральных удобрений достигается обычно за счет гранулирования. Введение в состав удобрений различных добавок может изменить физико-химические и механические свойства, а, следовательно, и качество удобрений. Это обуславливает необходимость изучения влияния этих добавок на свойства удобрений. Значительная часть минеральных удобрений получается в настоящее время в виде гранулированного продукта с размерами частиц 1-4 мм. Такое удобрение не слеживается и высевается любыми видами сеялок [1].

Дзержинским политехническим институтом были проведены исследования механических и физико-химических свойств гранулированных сложных минеральных удобрений (ГСМУ), полученных в соответствии с разрабатываемой технологией: ГСМУ -1 – на основе карбамида, аммофоса и хлорида калия и ГСМУ-2 – на основе карбамида и аммофоса. Исследования указанных свойств проведены с целью установления пригодности ГСМУ для хранения, транспортировки и внесения в почву в соответствии с современными требованиями агрохимии. Все изученные свойства ГСМУ рассматривались как функция гранулометрического состава удобрений и массовой доли плава карбамида.

Были исследованы зависимости статической прочности гранул удобрения от гранулометрического состава и от количества нанесенного плава. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что статическая прочность полученных нами гранул диаметром 3 мм значительно превышает прочность гранул чистого карбамида для ГСМУ-1 в 4,5 раза, для ГСМУ-2 в 5 раз. По отношению к гранулам аммофоса прочность ГСМУ-1 и ГСМУ-2 больше в 1,5 раза.

Таблица 1

Зависимость статической прочности гранул сложного удобрения от гранулометрического состава и количества нанесенного плава

Table 1. The dependence of static strength of granules of complex fertilizers on granulometric composition and amount of applied fusion cake

№ пробы	Тип удобрения	Количество нанесенного плава, кг/кг	Статическая прочность гранул, кг/гран, для гранул диаметром, мм				
			2,00	2,25	2,50	2,75	3,00
1	ГСМУ-1	0,225	4,08	4,51	5,18	5,69	6,15
1.1		0,450	3,68	4,16	4,77	5,33	5,89
1.2		0,670	3,27	4,02	4,52	5,09	5,65
1.3		0,900	2,98	3,42	4,15	4,73	5,38
2	ГСМУ-1	0,225	3,98	4,63	5,21	5,70	6,27
2.1		0,450	3,56	4,25	4,93	5,51	5,96
2.2		0,670	3,22	3,94	4,65	5,20	5,65
2.3		0,900	2,78	3,49	4,21	4,75	5,59
1	ГСМУ-2	0,18	4,42	5,11	6,01	6,34	7,12
1.1		0,36	4,14	4,78	5,64	5,95	6,84
1.2		0,54	3,63	4,32	5,20	5,68	6,41
1.3		0,72	3,27	4,00	4,80	5,45	6,20
2	ГСМУ-2	0,18	4,18	4,68	5,39	6,00	6,78
2.1		0,36	3,96	4,22	5,01	5,71	6,41
2.2		0,54	3,52	3,94	4,68	5,42	6,12
2.3		0,72	2,95	3,60	4,30	5,10	5,90
Аммо- фос			2,78	3,05	3,29	3,51	3,77
Карба- мид			1,03	1,11	1,14	1,21	1,26

При гранулировании удобрение пересыпается в барабане, а также совершает сложное перемещение в сечении барабана по параболической кривой, при этом гранулы от постоянного трения, соударений и ударов о насадку подвергаются разрушению. На основании этого была исследована динамическая прочность гранул сложного удобрения, результаты исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2

Динамическая прочность (истираемость) гранул

Table 2. Dynamic strength (abrasion) of granules

Время истирания,	Истираемость гранул, % масс.			
	Карба- мин	Аммофос	Сложное удобрение	
			ГСМУ-1	ГСМУ-2
10	0,40	0,55	0,38	0,32
20	0,80	0,91	0,74	0,69
30	1,05	1,07	1,01	0,95
40	1,20	1,21	1,18	1,11
50	1,70	1,73	1,67	1,63

Из табл. 2 видно, что динамическая прочность (истираемость) гранул сложного удобрения, полученного в барабанном грануляторе, выше динамической прочности карбамида и аммофоса.

Другие свойства сложных минеральных удобрений (насыпная масса, угол естественного

откоса, температура плавления, плотность и коэффициент текучести) представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3
Зависимость различных свойств сложного минерального удобрения от количества нанесенного плава
Table 3. Dependence of various properties of complex mineral fertilizer on the amount of applied fusion cake

№ пробы	Тип удобрения	Количество нанесенного плава, кг/кг	Насыпная масса, кг/м ³	Угол естественного откоса, градус	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³
1	ГСМУ-1	0,225	870	23,9	145,2	1,6540
1.1		0,450	830	24,1	141,3	1,4213
1.2		0,670	800	24,3	139,5	1,2724
1.3		0,900	775	24,5	135,5	1,2412
2	ГСМУ-1	0,225	855	23,9	144,9	1,6340
2.1		0,450	835	24,0	141,1	1,4115
2.2		0,670	805	24,2	139,2	1,2702
2.3		0,900	775	24,5	135,1	1,2398
1	ГСМУ-2	0,18	865	25,7	141,4	1,5390
1.1		0,36	840	25,7	139,3	1,3138
1.2		0,54	825	25,6	137,1	1,2685
1.3		0,72	815	25,6	134,4	1,2346
2	ГСМУ-2	0,18	870	25,6	141,1	1,5317
2.1		0,36	850	25,5	139,0	1,3114
2.2		0,54	840	25,5	136,7	1,2661
2.3		0,72	820	25,5	134,0	1,2327
	карбамид	-	934	22,6	132,3	1,2182
	аммофос	-	609	20,1	170,2	1,8000
	хлорид калия	-	-	-	776,0	1,9900

Анализ полученных данных показал следующее.

Насыпная масса сложного удобрения зависит от размера гранул и, с увеличением диаметра гранул, насыпная масса сложного удобрения уменьшается, составляя для фракции гранул диаметром 3,0 мм 775 кг/м³ (ГСМУ-1) и 815 кг/м³ (ГСМУ-2), что близко к аналогичным данным карбамида и аммофоса (609 и 934 кг/м³ соответственно). Таким образом, в равных объемах транспортных средств и складских помещений можно разместить ГСМУ на 17% меньше, чем аммофоса, но на 20% больше, чем карбамида, что не требует изменения технологии складирования и перевозки.

Угол естественного откоса полученных сложных удобрений составляет 24-25° для ГСМУ-1 и 26° для ГСМУ-2, что меньше критического значения 45°, превышение которого затрудняет рассып удобрений, создавая неравномерность потока удобрений из сеялки.

Температуры плавления ГСМУ-1 составляют 135-145°C, для ГСМУ-2 134-141°C снижаясь с ростом массовой доли нанесенного плава карбамида, что близко к температуре плавления карбамида, а добавление хлорида калия в ГСМУ-1 не оказывает существенного влияния на температуру плавления сложного удобрения.

Плотность сложного минерального удобрения для обоих исследуемых образцов снижается с ростом количества нанесенного вещества и составляет 1,2412 г/см³ и 1,2346 г/см³ для ГСМУ-1 и ГСМУ-2 соответственно.

Таблица 4
Зависимость различных свойств сложного минерального удобрения от гранулометрического состава
Table 4. Dependence of various properties of complex mineral fertilizer on the granulometric composition

Свойства удобрений	№ пробы	Тип удобрения	Гранулометрический состав, мм				
			2,00	2,25	2,50	2,75	3,00
Насыпная масса, кг/м ³	1	ГСМУ-1	794	788	785	781	775
	2	ГСМУ-1	792	787	782	778	772
	1	ГСМУ-2	860	845	838	825	815
	2	ГСМУ-2	858	850	835	820	820
		аммофос	976	963	952	943	934
Угол естественного откоса, градус		карбамид	618	616	614	611	609
	1	ГСМУ-1	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5
	2	ГСМУ-1	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5
	1	ГСМУ-2	26,6	26,4	26,1	25,9	25,6
	2	ГСМУ-2	26,3	26,1	25,9	25,7	25,5
Коэффициент текучести K., с·мм·г ⁻¹		аммофос	21,9	22,1	22,3	22,5	22,6
	1	ГСМУ-1	10	12	14	16	19
	2	ГСМУ-2	9	11	13	15	17
		аммофос	7	9	11	13	15
		карбамид	8	10	12	14	16

Исследование текучести ГСМУ показало, что время истечения при постоянном диаметре отверстия для ГСМУ выше, чем для карбамида и аммофоса, выпускавшегося промышленностью. Различие в коэффициенте текучести между ГСМУ, карбамидом и аммофосом уменьшается и становится незначительным с ростом диаметра гранул до 3 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сырченков А. Я. Современное состояние и оценка показателей качества минеральных удобрений. М.: НИИ-ТЭХИМ. 1988. 112 с.;
Syrchenkov A.Ya. Modern state and estimation of quality parameters of mineral fertilizers. M.: NIITEKHM. 1988. 112 p. (in Russian).
2. Серый П.В., Островский С.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 51-54;
Seryiy P.V., Ostrovskiy S.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2011. V. 54. N. 6. P. 51-54 (in Russian).

Кафедра химической технологии неорганических веществ

УДК 661.865.5:66.097.5

Т.В. Конькова, М.Б. Алехина, Т.Ф. Садыков, М.А. Никифорова, А.И. Михайличенко, Е.Ю. Либерман

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ФЕНТОНА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

e-mail: kontat@list.ru, mbalekhina@yandex.ru, tohirjon_sodiqov@mail.ru, fantastik5@rambler.ru,
mikhayl@muctr.ru , liber2010@yandex.ru

Оксиды кобальта и церия, нанесенные на оксид алюминия, силикагели, и аморфный алюмосиликат, были исследованы в процессе каталитического окисления метилового оранжевого пероксидом водорода в водных растворах. Наибольшую активность и стабильность в исследуемых условиях проявил катализатор на основе оксида алюминия, что позволяет рекомендовать его для дальнейших исследований процессов очистки сточных вод от органических соединений.

Ключевые слова: жидкофазное каталитическое окисление, пероксид водорода, оксиды переходных металлов, красители

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение сточных вод предприятий химической, лакокрасочной и текстильной промышленности красителями и пигментами является серьезной проблемой, поскольку эти стоки трудно поддаются детоксикации и обесцвечиванию. Одним из эффективных методов очистки сточных вод от красителей является каталитическое окисление органических веществ до диоксида углерода и воды такими окислителями, как озон, хлор, пероксид водорода. Применение пероксида водорода позволяет проводить процесс окисления органики при атмосферном давлении и невысокой температуре (ниже 100°C), при этом H₂O₂ является недорогим и экологически чистым реагентом. При взаимодействии пероксида водорода с ионами переходных металлов образуются активные гидроксильные радикалы OH[•], имеющие высокий окислительный потенциал E°, равный по разным

литературным источникам 2,73 – 3,06 В (для сравнения, значение E° для пероксида водорода равно 1,76 В) [1-4]. Гидроксильные радикалы, в свою очередь, инициируют радикальные цепные реакции, приводящие к полному окислению органических соединений. Помимо этого, OH[•]-радикалы обладают минимальной селективностью в отношении различных органических веществ, что говорит об их универсальности, как окислителя.

Окисление органических примесей в сточных водах с помощью гидроксильных радикалов носит название процесса Фентона. Гомогенные катализаторы Фентона являются достаточно эффективными в реакциях окисления, но они имеют существенный недостаток: необходимость удаления ионов металла после процесса очистки сточных вод, а это требует дополнительных стадий разделения, увеличивающих стоимость процесса в целом. В гетерогенных катализаторах Фентона

активные центры – ионы переходных металлов находятся на поверхности катализатора, и в этом случае организация процесса разделения фаз существенно упрощается.

При приготовлении нанесенных катализаторов окисления органических соединений в водных растворах в качестве носителей используют оксид алюминия, оксид кремния, активные угли, цеолиты и глины [5-9]. Активными компонентами катализатора являются оксиды железа, меди, марганца, церия, кобальта, причем наиболее эффективны двухкомпонентные катализаторы [10]. Существенным недостатком гетерогенных катализаторов является их неустойчивость в водных растворах, так как в процессе использования происходит вымывание активных компонентов в раствор, при этом степень вымывания зависит от природы активных компонентов и носителя, а также условий проведения катализа. Таким образом, разработка устойчивых нанесенных катализаторов на основе переходных металлов для обезвреживания сточных вод является актуальной задачей.

Цель данной работы состояла в выборе носителя для оксидной системы кобальт-церий (Сo-Сe-O) и исследовании каталитических свойств и стабильности катализатора в реакции окисления красителя (метилового оранжевого) пероксидом водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

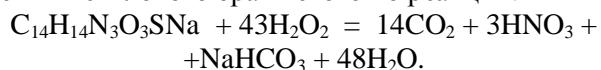
В качестве носителей катализатора были выбраны промышленные гранулированные адсорбенты: оксид алюминия производства Щелковского катализаторного завода, силикагели марок КСС и КСК производства ГОЗ ВНИИИП (ныне ЗАО «Нижегородские сорбенты», г. Нижний Новгород), а также аморфный алюмосиликат производства ГроЗНИИ. Содержание Al_2O_3 в образце алюмосиликата составляло 9 мас. %, соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$. Размер частиц носителей составлял 0,5-1 мм.

Текстурные характеристики носителей и полученных на их основе катализаторов рассчитывали по изотермам адсорбции и десорбции азота при 77 К, полученным на объемной установке Nova 1200e Quantachrome. Удельную поверхность ($S_{уд}$) образцов рассчитывали методом БЭТ, объем микропор ($V_{ми}$) – t-методом по адсорбционной ветви изотермы, средний диаметр мезопор ($D_{ме}$) – методом Барретта-Джойнера-Халенды по десорбционной ветви изотермы. Общий объем пор ($V_{пор}$) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995. Перед измерением изотерм адсорбции проводили

дегазацию образцов при 300°C и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 4 ч.

Методика приготовления образцов катализаторов заключалась в следующем. Носители предварительно насыщали парами воды в экскаторе, чтобы при последующей пропитке растворами солей металлов получить равномерное распределение активных компонентов на поверхности носителя и предотвратить растрескивание его частиц в процессе пропитки. После этого носители пропитывали по влагоемкости 0,5 М водными растворами нитратов кобальта и церия в соотношении 1:1. Затем образцы катализатора высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и прокаливали в течение 2 ч при 600°C. Суммарное массовое содержание активных компонентов во всех образцах катализатора в пересчете на оксиды кобальта и церия составило 1 мас. %.

Каталитическую активность образцов изучали в реакции окисления метилового оранжевого пероксидом водорода в водном растворе, об эффективности катализатора судили по снижению цветности раствора. Содержание красителя в растворе определяли с помощью спектрофотометра Spekol 1500 UV VIS Spectrophotometer Analytikjena при длине волны 460 нм. Начальная концентрация метилового оранжевого в растворе составляла 10 мг/л, количество пероксида водорода (3 % водный раствор) – стехиометрическое для окисления метилового оранжевого по реакции:



Содержание катализатора в системе 3 г/л, температура 60 °C, pH 6. Концентрацию пероксида водорода в системе определяли методом перманганатометрии. Анализ содержания ионов кобальта в растворе после проведения каталитического окисления проводили атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Квант АФА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстурные параметры носителей и полученных катализаторов, представлены в табл. 1. Как следует из представленных данных, все носители обладали развитой мезопористой структурой. Образцы силикагелей различались по величине удельной поверхности и среднему диаметру мезопор в 2 раза. Наименьшими значениями $S_{уд}$ и среднего диаметра пор среди исследованных носителей обладал оксид алюминия. Кроме того, у всех образцов носителей, за исключением силикагеля КСС, присутствовало незначительное количество микропор, объем которых составлял менее 5 % от общего объема пор.

Импрегнирование солями и прокалка привели к изменениям параметров пористой структуры у образцов на основе оксида алюминия и силикагеля КСС. Существенных изменений этих параметров у образцов катализаторов на основе более крупнопористых носителей (КСК и алюмосиликата) не наблюдалось, за исключением общей тенденции к уменьшению среднего диаметра пор у всех представленных образцов.

Таблица 1
Текстурные характеристики носителей и катализаторов
Table 1. Textural characteristics of carriers and catalysts

Носители и катализаторы на их основе	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$V_{\text{мн}}$, см ³ /г	D_{mc} , нм
Al ₂ O ₃	257,7	0,311	0,009	3,75
Co-Ce-O/ Al ₂ O ₃	213,8	0,323	0	3,92 5,34
KCC	533,8	0,763	0	6,05
Co-Ce-O/ KCC	558,8	0,794	0	5,47
KCK	227,6	0,873	0,021	12,14
Co-Ce-O/ KCK	221,4	0,842	0,016	11,27 12,15
Алюмо-силикат	298,5	0,520	0,025	6,92
Co-Ce-O/ Алюмо-силикат	298,4	0,524	0,023	6,81

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции азота на исходном оксиде алюминия и образце Co-Ce-O/Al₂O₃ при 77 К, а также дифференциальные кривые распределения объемов пор по диаметрам для обоих образцов. На кривой распределения объемов пор по диаметрам для катализатора видны два пика, соответствующие двум размерам диаметра пор: 3,92 и 5,34 нм. Это говорит о блокировании микропор нанесенными оксидами кобальта и церия, что подтверждается также данными табл. 1.

Экспериментальные данные об активности катализаторов в реакции окисления метилового оранжевого пероксидом водорода представлены на рис. 2. В этих опытах в реактор с раствором метилового оранжевого вводили образец катализатора, а затем пероксид водорода. Результаты свидетельствуют, что наибольшую активность среди испытанных образцов проявил катализатор на основе оксида алюминия. За час контакта степень конверсии метилового оранжевого в присутствии CoCeO/Al₂O₃-катализатора составила 42 %, тогда как на образцах, где в качестве носителей применяли аморфный алюмосиликат и силикагели, она была 30-33 %, несмотря на существенную

разницу в значениях удельной поверхности. Повидимому, элементный состав носителя является более значимым фактором, определяющим активность катализатора, чем удельная поверхность.

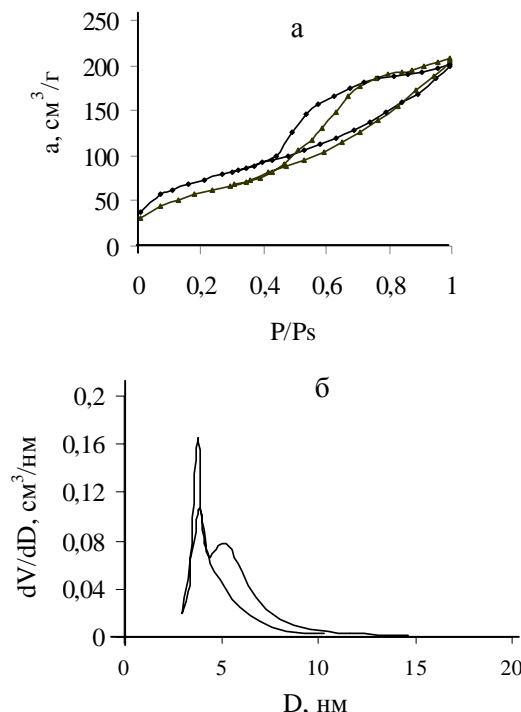


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77 К (а) и дифференциальные кривые распределения объемов пор по их диаметрам (б) для оксида алюминия и катализатора на его основе: верхняя кривая – исходный оксид алюминия; нижняя кривая – образец Co-Ce-O/Al₂O₃

Fig. 1. The isotherms of nitrogen adsorption at 77 K (a) and the differential distributions of pore volumes on pore diameters (b) for aluminium oxide and the catalyst on its base: the top curve – virgin aluminium oxide; the bottom curve – Co-Ce-O/Al₂O₃

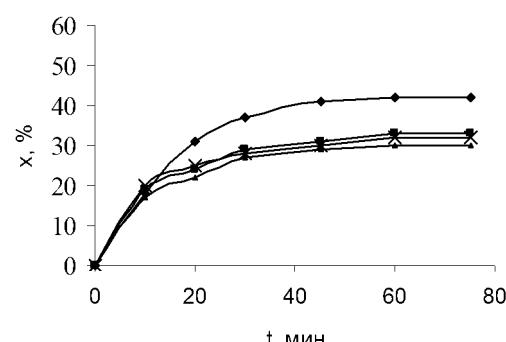


Рис. 2. Зависимость степени превращения метилового оранжевого пероксидом водорода от продолжительности контакта и типа носителя катализатора: Al₂O₃, КСС, КСК, аморфный алюмосиликат (кривые сверху вниз соответственно)
Fig. 2. The dependence of transformation degree of methyl orange by hydrogen peroxide on the contact duration and on the type of the catalyst carrier: Al₂O₃, KSS, KSK, amorphous aluminosilicate (curves from top to down, respectively)

В ходе эксперимента было замечено, что при использовании катализаторов на основе силикагелей происходило помутнение раствора краси-

теля вследствие вымывания активного компонента с поверхности носителя в жидкую фазу. Согласно данным атомно-абсорбционной спектроскопии концентрация ионов Co^{2+} в растворе после 1 ч контакта на катализаторе, нанесенном на оксид алюминия, составила 0,01 мг/л, а в случае носителя-силикагеля КСК – 0,16 мг/л. Потери активного компонента в одном эксперименте составили, соответственно, 0,05 и 0,8%. По-видимому, соединения кобальта, находящиеся на поверхности силикагелей, менее устойчивы в условиях эксперимента, в отличие от алюминатов кобальта, образующихся на оксиде алюминия. Кроме того, наблюдалось существенное разрушение гранул катализаторов вследствие их истирания при перемешивании в растворе во время катализа, причем сильнее разрушались образцы на силикагелевых носителях. Известно, что силикагель является одним из распространенных носителей катализаторов, благодаря таким свойствам, как возможность регулирования его пористой структуры, химическая инертность и термическая устойчивость [11]. Но в качестве носителя активной фазы для проведения процесса Фентона, по-видимому, силикагель не пригоден.

В результате исследований было обнаружено, что, независимо от типа носителя, за 30 минут контакта в ходе опыта расходуется основная часть пероксида водорода. Кроме того, известно, что срок жизни OH^{\bullet} радикалов очень короткий, они взаимодействуют с большинством органических молекул со скоростью, константа которой обычно составляет $10^6\text{-}10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [12]. Мы полагали, что для более рационального использования пероксида водорода, чтобы увеличить степень превращения красителя в растворе, необходимо вводить H_2O_2 в систему не единовременно, а дозированно в течение всего процесса до момента обесцвечивания раствора. К аналогичному выводу пришли авторы статьи [13] при окислении фенол-содержащих соединений пероксидом водорода. Они установили, что при добавлении H_2O_2 в раствор одновременно с катализатором только 25% пероксида водорода реально расходуется на окисление органики, а 67% разлагается до воды и 8% остается в растворе неразложившимся.

Методика дозированного введения пероксида водорода заключалась в добавлении равных порций H_2O_2 в раствор в начале окисления после введения катализатора и затем через каждые 30 мин процесса, в данном случае стехиометрическое количество пероксида водорода делилось на три порции. Как показали результаты, за 1,5 ч контакта степень превращения метилового оранжевого при дозированном введении H_2O_2 в раствор соста-

вила 70%, в отличие от 42% при единовременном добавлении и том же времени контакта.

Обнаруженный факт, как мы предполагаем, можно объяснить изменением механизма протекания процесса при дозированном добавлении пероксида водорода, приводящего к образованию новых OH^{\bullet} -радикалов, которые вступают в реакции с метилоранжем и продуктами его окисления, скорости которых могут быть различными.

Образец катализатора $\text{Co-Ce-O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ прошел многократное использование в процессе окисления. После достижения максимального значения степени окисления метилоранжа (2 ч контакта) раствор был декантирован из реактора практически полностью, затем в реактор была залита свежая порция раствора метилоранжа, после чего дозировался пероксид водорода, как указано выше. После 2 ч контакта и отбора проб для анализов следовал новый цикл работы катализатора и так далее. Всего было проведено 4 подобных цикла. Результаты определения каталитической активности образца в циклической работе, а также его стабильности приведены в таблице 2.

Как следует из представленных данных, в первых трех циклах работы активность катализатора $\text{Co-Ce-O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ не снизилась, но небольшие потери активного компонента в каждом цикле, а также адсорбция красителя и продуктов его окисления на поверхности катализатора (о чем свидетельствовало окрашивание частиц) привело в четвертом цикле к существенному уменьшению каталитической активности образца.

Таблица 2
Характеристики процесса окисления метилового оранжевого пероксидом водорода в присутствии катализатора $\text{Co-Ce-O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Table 2. Characteristics of the process of methyl orange oxidation by hydrogen peroxide in the presence of $\text{Co-Ce-O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -catalyst

Образец катализатора	x, %	Содержание ионов Co^{2+} в растворе после окисления, мг/л
Свежий образец $\text{Co-Ce-O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	71	0,015
2 цикл использования	70	0,021
3 цикл использования	66	0,034
4 цикл использования	41	-

Примечание: Условия проведения процесса: $T = 60^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6$, 2 ч контакта, начальная концентрация метилоранжа – 10 мг/л, содержание катализатора в системе – 5 г/л

Note: The conditions of the process: $T = 60^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6$, 2 h. of contact, initial concentration of the methyl orange – 10 mg/l, content of the catalyst in the system – 5 g/l

ВЫВОДЫ

В работе исследовано несколько типов носителей (оксид алюминия, силикагели и аморфный алюмосиликат) активной фазы катализатора

Фентона для процессов очистки сточных вод от органических красителей, на примере метилоранжа в водном растворе. Лучшим из исследованных носителей оказался оксид алюминия. Со-Се-O/Al₂O₃-катализатор проявил наибольшую активность и стабильность в процессе каталитического окисления метилоранжа пероксидом водорода, что позволяет рекомендовать его для возможного использования в технологии очистки сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nogueira R.F., Oliveira M.C., Paterlini W.C. // Talanta. 2005. V. 66. N 1. P. 86-91.
2. Souza S.M., Bonilla K.A., Souza A.A. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 179. N 1-3. P. 35-42.
3. Hofmann J., Freier U., Wecks M. // Appl. Cat. B: Environ. 2007. V. 70. N 1-4. P. 447-451.
4. Зимин Ю.С., Агеева А.Ф., Кадырова Г.Ф., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 6. С. 30-34;
- Zimin Yu.S., Ageeva A.F., Kadyrova G.F., Borisov I.M., Monakov Yu.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 6. P. 30-34 (in Russian).
5. Liu Y., Sun D. // J. Hazard. Mater. 2007. V. 143. N 1-2. P. 448-454.
6. Liu T., You H., Chen Q. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 162. N 2-3. P. 860-865.
7. Quintanilla A., Fraile A.F., Casas J.A. // J. Hazard. Mater. 2007. V. 146. N 3. P. 582-588.
8. Tekbas M., Yatmaz H.C., Bektas N. // Micropor. and Mesopor. Mater. 2008. V. 115. N 3. P. 594-602.
9. Katrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M. // Water Research. 2003. V. 37. N 5. P. 1154-1160.
10. Costa R., Lelis M., Oliveira L. // J. Hazard. Mater. 2006. V. 129. N 1-3. P. 171-178.
11. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наук. Думка. 1982. 216 с.; Neimark I.E. Synthetic mineral adsorbents and catalyst carriers. Kiev: Naukova Dumka. 1982. 216 p. (in Russian).
12. Sumino D., Variano V., Ciambelli P. // Catalysis Today. 2011. V. 161. N 1. P. 255-259.
13. Caudo S., Centi G., Genovese C. // Appl. Cat. B: Environ. 2007. V. 70. N 1-4. P. 437-446.

Кафедра технологии неорганических веществ

УДК 66.096.5

Л.Н. Овчинников, Н.Л. Овчинников

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТОРФА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail:ovchinnikovn1972@newmail.ru

Приведены результаты экспериментально-статистического моделирования и оптимизации технологических условий получения эффективных гранулированных сорбентов на основе торфа и минеральных добавок – глины и гипса.

Ключевые слова: торф, глина, сорбенты, оптимизация, гранулирование, сушка

ВВЕДЕНИЕ

Для очистки воды от загрязнений широко используются различные синтетические и природные неорганические, органические и органоминеральные сорбенты. Среди них особое место занимает торф, что связано с его высокими сорбционно-ионообменными свойствами и доступностью сырьевой базы [1]. При соответствующей модификации минеральными компонентами сорбенты на основе торфа могут использоваться для очистки воды от нефтепродуктов, солей жесткости, тяжелых металлов и т.д. [2]. По мнению авторов [2] в композиционных торфоминеральных смесях неорганические компоненты могут выступать в роли активного наполнителя. Результатом

этого является возможность создания композиций, обладающих новыми гидрофильными свойствами.

Целью исследования являлось получение органоминеральных сорбентов и выбор оптимальных технологических условий их гранулирования и сушки с получением эффективного продукта.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Большинство технологий приготовления гранулированных сорбентов предусматривают внедрение прогрессивного грануляционного и сушильного оборудования. В связи с этим, нами была разработана и апробирована в лабораторных условиях технологическая схема (рис. 1) получе-

ния плавающих гранулированных сорбентов на основе торфа с добавками глины и гипса, обладающих высокими сорбционно-ионообменными свойствами.

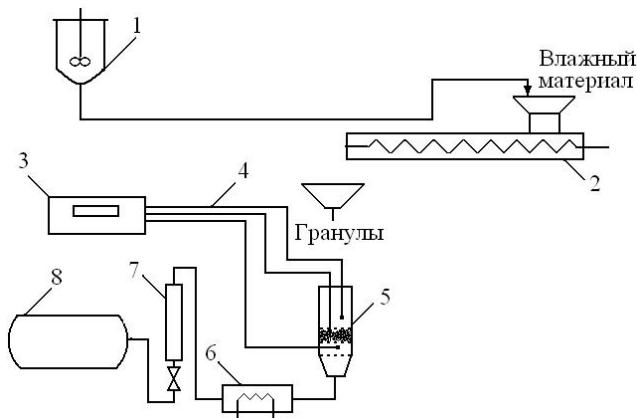


Рис. 1. Технологическая схема получения гранулированных сорбентов на основе торфа: 1 – реактор для приготовления пасты торф – вода – минеральная добавка; 2 – экструдер; 3 – прибор для измерения температуры; 4 – термопары; 5 – сушилка с плотным слоем; 6 – электрокалорифер; 7 – ротаметр; 8 – газодувка

Fig. 1. The technological scheme of production of granulated sorbents on the base of peat: 1 – the reactor for preparation of paste of peat – water – mineral additive; 2 – extruder; 3 – the device for temperature measurement; 4 – thermocouples; 5 – dryer with a dense layer; 6 – electroheater; 7 – rotameter; 8 – gas pump



Рис. 2. Фотография гранул органическо-минерального сорбента
Fig. 2. The photo of organic-mineral sorbent granules

Отметим, что массовое соотношение исходных компонентов торфа к воде в диапазоне 0,85–1, с последующим учетом доли минеральной добавки (0,02–0,04), позволяло достигнуть требуемой пластичности формируемой массы перед гранулированием и сохранять высокую плавучесть высушенных гранул на водной поверхности.

Методика определения плавучести гранулированных сорбентов, фотография которых представлена на рис. 2, состояла в следующем.

Приготовленные при различных массовых соотношениях (торф: вода: минеральная добавка) гранулы сорбентов (загружались в количестве 20 штук в мерные (объемом 1 л) химические стаканы с водой. В каждой пробе гранулы имели одинаковый размер и концентрацию минеральной добавки. После загрузки гранул в емкость с водой фиксировалось среднее время их осаждения на дно сосуда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований плавучести гранулированных сорбентов с различной концентрацией добавок представлены на рис. 3. Они позволяют выбрать соответствующую концентрацию минеральной добавки при заданном времени плавучести органоминерального сорбента.

В основе исследования получения органоминеральных сорбентов с минеральными добавками использовался метод математического планирования экспериментов типа 2^3 [3, 4], позволяющий осуществить поиск оптимальной области режимов сушки и гранулирования с максимальным выходом нефтеемкости гранулированного продукта и одновременным улучшением других качественных характеристик гранул (прочность, конечная влажность, усадка).

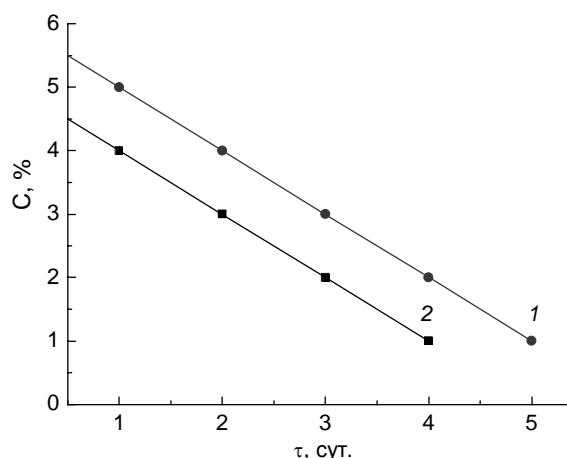


Рис. 3. Изменение времени плавучести гранул сорбента от концентрации минеральной добавки: 1 – глина, 2 – гипс
Fig. 3. Change of time of buoyancy of sorbent granules as a function of mineral additive concentration: 1 – clay, 2 – plaster

В качестве исследуемых параметров были выбраны качественные характеристики продукта: Y_1 – прочность гранул, МПа; Y_2 – нефтеемкость (впитывающая способность нефтепродуктов), масс. доля; Y_3 – конечная влажность гранул, доли; Y_4 – усадка гранул, доля.

Независимыми переменными являлись: X_1 – температура воздуха под решеткой сушилки (рис. 1), °C; X_2 – концентрация суспензии, масс.

%; X_3 – время сушки, мин.; X_4 – масса слоя, гр.; X_5 – расход воздуха, $\text{м}^3/\text{ч}$.

Интервалы и уровни варьирования независимых переменных при получении органоминеральных сорбентов выбирались в следующих границах технологических параметров: температура воздуха под решеткой 70 – 90°C; концентрация суспензии 2 – 4, масс. %; время сушки 15– 25, мин; масса слоя 40 – 80, гр.; расход воздуха 30 – 40, $\text{м}^3/\text{ч}$.

Матрицы планирования экспериментов и результаты исследований представлены в табл. 1 и 2.

В результате применения экспериментально-статистического метода обработки результатов исследований, включающего оценку значимости коэффициентов регрессионных уравнений по критерию Стьюдента и проверку адекватности уравнений по критерию Фишера, были получены зависимости, характеризующие следующие качественные характеристики продукта:

– для технологических условий гранулирования и сушки сорбента на основе торфа и глины:
конечная влажность
 $y_1 = 0,018 + 0,002x_1 + 0,004x_2 - 0,014x_3 + 0,008x_4 - 0,002x_5$; (1)

Таблица 1

Матрица планирования и результаты опытов в процессе получения сорбентов на основе торфа и глины
Table 1. Matrix of planning and results of experiences in process of sorbents production on the base of peat and clay

№ п/п	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y ₁		Y ₂	Y ₃		Y ₄
	Температура воздуха под решеткой °C	Концентрация суспензии %	Время сушки мин	Масса слоя гр.	Расход воздуха $\text{м}^3/\text{ч}$	Начальная влажность гранул	Конечная влажность гранул	Прочность гранул МПа	Время опыта 30 мин	Время опыта 60 мин	Усадка гранул об. доля
1	70	2	15	80	40	1,03	0,039	0,3	0,22	0,42	0,84
2	90	2	15	40	30	1,006	0,017	0,36	0,51	0,59	0,91
3	70	4	15	40	40	1,003	0,016	0,42	0,53	0,54	0,85
4	90	4	15	80	30	0,996	0,056	0,54	0,53	0,53	0,9
5	70	2	25	80	30	1,008	0,004	0,54	0,54	0,56	0,86
6	90	2	25	40	40	1,012	0,004	0,43	0,5	0,52	0,91
7	70	4	25	40	30	1,006	0,006	0,53	0,5	0,51	0,86
8	90	4	25	80	40	1,039	0,005	0,72	0,54	0,54	0,9

Таблица 2

Матрица планирования и результаты опытов в процессе получения сорбентов на основе торфа и гипса
Table 2. Matrix of planning and results of experiences in process of sorbents production on the base of peat and plaster

№ п/п	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y ₁		Y ₂	Y ₃		Y ₄
	Температура воздуха под решеткой °C	Концентрация суспензии %	Время сушки мин	Масса слоя гр.	Расход воздуха $\text{м}^3/\text{час}$	Начальная влажность гранул	Конечная влажность гранул	Прочность гранул МПа	Время опыта 30 мин	Время опыта 60 мин	Усадка гранул об. доля
1	70	2	15	80	40	1,097	0,11	0,29	0,42	0,43	0,85
2	90	2	15	40	30	1,102	0,031	0,38	0,47	0,52	0,9
3	70	4	15	40	40	1,081	0,053	0,41	0,46	0,48	0,86
4	90	4	15	80	30	1,126	0,12	0,52	0,44	0,49	0,9
5	70	2	25	80	30	1,09	0,053	0,5	0,46	0,48	0,86
6	90	2	25	40	40	1,074	0,007	0,45	0,49	0,54	0,91
7	70	4	25	40	30	1,079	0,036	0,49	0,52	0,53	0,87
8	90	4	25	80	40	1,123	0,057	0,6	0,5	0,55	0,89

прочность

$$y_2=0,48+0,0325x_1+0,0725x_2+0,075x_3+0,045x_4; \quad (2)$$

нефтеемкость

$$y_3=0,52+0,02x_1+0,006x_2+0,007x_3-0,01x_4-0,02x_5; \quad (3)$$

усадка

$$y_4=0,88+0,026x_1+0,004x_3-0,004x_4; \quad (4)$$

– для технологических условий гранулирования и сушки сорбента на основе торфа и гипса:

конечная влажность

$$y_1=0,057-0,005x_1-0,0083x_2-0,011x_3-0,007x_4; \quad (5)$$

прочность

$$y_2=0,48+0,0325x_1+0,0725x_2+0,075x_3+0,045x_4; \quad (6)$$

нефтеемкость

$$y_3=0,5+0,023x_1+0,01x_2+0,023x_3-0,015x_4; \quad (7)$$

усадка

$$y_4=0,88+0,026x_1+0,004x_3-0,004x_4 \quad (8)$$

Из сопоставления уравнений (1) – (8) можно сделать вывод о том, что совпадение регрессионных зависимостей (4) и (8) подтверждает одинаковые кинетические особенности усадки гранул сорбентов, приготовленных как с добавкой глины, так и гипса в рассматриваемом диапазоне технологических условий их получения.

Дальнейшие расчетно-экспериментальные исследования предполагали проведение статистической оптимизации с целью нахождения максимальной нефтеемкости гранул сорбента с различным содержанием глины или гипса. Оптимизация осуществлялась методом крутого восхождения Бокса – Уилсона. Значение «шагов» варьирования для переменных определялось по уравнению:

$$\Delta X_i = \frac{C \frac{\partial Y}{\partial X_i}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right)^2}}, \quad (9)$$

где $C = 1, 2, 3 \dots 20$ – константа, определяющая размеры «шага».

На рис. 4 представлены результаты кинетических исследований нефтеемкости сорбентов, полученных при оптимальных технологических условиях их получения. Нефтеемкость сорбента определялась по стандартной методике (ТУ 214-10942238-03-95) в массовых долях, как отношение разности весов сорбента до и после поглощения

дизельного топлива к исходному весу сорбента до начала испытания.

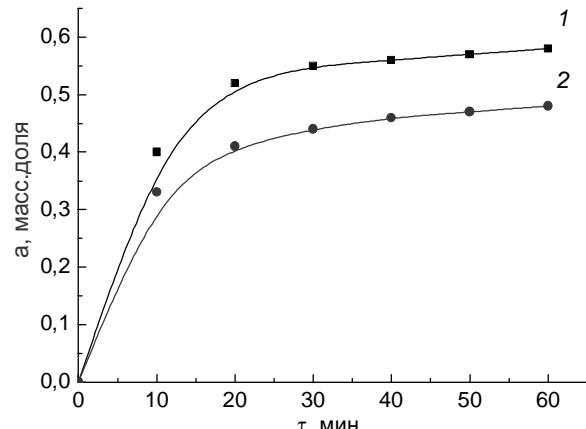


Рис. 4. Кинетика нефтеемкости сорбента (а, масс. доля): 1 – с добавкой глины, 2 – с добавкой гипса

Fig. 4. Kinetics of sorbent capacity on oil. (a, mass fraction): 1 – with a clay additive, 2 – no plaster additive

Из рис. 4 следует, что нефтеемкость продукта для одного и того же времени его насыщения, в диапазоне от 20 до 60 мин, на 21 % выше для гранул, приготовленных на основе торфа и глины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гамаюнов Н.И., Косов В.И., Масленников Б.И. Ионообменные процессы и электрохимические явления в набухающих природных и синтетических ионитах. Тверь: ТГТУ. 1997. 156 с.;
Gamayunov N.I., Kosov V.I., Maslenников B.I. Ion exchange processes and the electrokinetic phenomena in swelling natural and synthetic ionites. Tver: TGTU. 1997. 156 p. (in Russian).
2. Мисников О.С., Тимофеев А.Е. // Торф и бизнес. 2007. № 3. С. 22-27;
Misnikov O.S., Timofeev A.E. // Torf i bizness. 2007. N 3. P. 22-27 (in Russian).
3. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия. 1971. 496 с.;
Kafarov V.V. Methods of cybernetics in chemistry and chemical technology. M: Khimiya. 1971. 496 p. (in Russian).
4. Круглов В.А., Овчинников Л.Н., Сухов Н.И., Киселников В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. Вып. 11. С. 1339-1342;
Kruglov V.A., Ovchinnikov L.N., Sukhov N.I., Kiselnikov V.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1984. V. 27. N 11. P. 1339-1342 (in Russian).

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии,
кафедра технологии керамики и наноматериалов

Л.Н. Морозов*, С.В. Румянцев**, А.В. Буров*, А.Л. Колосовский**

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ЭКСПЛУАТАЦИИ РЕЦИКЛОВОЙ СХЕМЫ СИНТЕЗА АММИАКА

(* Ивановский государственный химико-технологический университет,
** ОАО «Акрон»)

e-mail: morozov@isuct.ru, ammonia@acron.natm.ru

Проведено численное моделирование режимов работы рецикльной схемы катализического синтеза аммиака с использованием параметров реального промышленного агрегата. Показано влияние давления, температуры конденсации аммиака и активности катализатора на производительность установки и степень переработки азото-водородной смеси в целевой продукт.

Ключевые слова: синтез аммиака, рецикльные схемы, обратная связь

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологические схемы синтеза аммиака на железных гетерогенных катализаторах строятся по системе с рециклом азото-водородной смеси и двухступенчатом выделении жидкого аммиака при охлаждении циркуляционного газа – сначала до уровня температуры окружающей среды, и далее до более низких температур, достигаемых с помощью аммиачной холодильной установки [1]. Инертные газы, попадающие в систему с синтез-газом, постоянно отдуваются, как часть циркуляционного газа, и направляются в блоки разделения с целью использования ценных компонентов. Танковые газы – растворенные при высоком давлении в жидким аммиаке компоненты циркуляционного газа, выделяются при снижении давления в сборнике продукции аммиака и также подлежат утилизации.

Расчет оптимального режима эксплуатации отделения синтеза аммиака является достаточно сложной задачей, поскольку здесь возмож-

но варьировать несколько технологических параметров. В ряде работ проведены расчеты модельных систем с разделением продуктов и рециклом непрореагировавших веществ и показано, что в зависимости от параметров схемы в реакторе могут быть реализованы различные стационарные температурные режимы [2]. В тоже время данные модели являются весьма упрощенными, так как в них не учитывается наличие инертных примесей в реакционной смеси, которые необходимо удалять, и растворение компонентов смеси в жидким продукте, т.е. реальная система разделения компонентов является более сложной.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Математическое описание рецикльной схемы аммиака представляет собой совокупность моделей, описывающих различные аппараты схемы, в качестве которых рассматривали компрессор синтез-газа, каталитический реактор, узлы конденсации и сепарации жидкого аммиака (рис. 1).

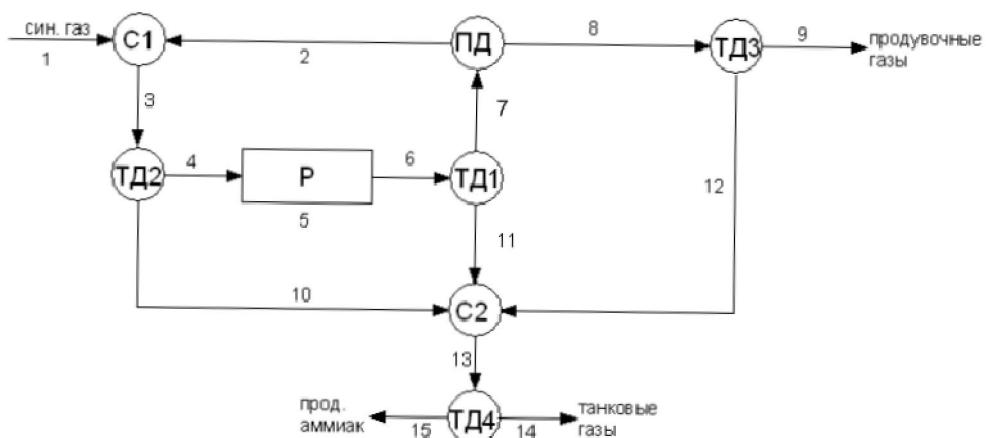


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема отделения синтеза аммиака для расчета материальных потоков: Р - реактор, ТД₁₋₄ - термодинамические делители потоков, ПД - простой делитель потоков, С_{1,2} - смесители потоков

Fig. 1. The principal manufacturing scheme of ammonia synthesis for calculation of material flows: P- reactor, ТД₁₋₄ - thermodynamic flow dividers, ПД-simple flow divider, С_{1,2} - flow mixers

Данные аппараты взаимосвязаны технологическими потоками, соотношение между которыми описывается системой линейных уравнений. Для расчета модели схемы использовали метод последовательно-параллельного счета, который заключается в раздельном решении математического описания отдельных аппаратов и системы уравнений связи технологических потоков [3]. При этом необходимо согласовывать между собой параметры схемы (производительность реактора и коэффициенты деления потоков), получаемые при описании системы связи потоков, и собственно из моделирования работы отдельных аппаратов схемы. Данная задача сводится к минимизации многочленного функционала, переменные которого находятся в различных масштабных областях, причем степень влияния отдельных переменных на изменение функционала может быть различной и никак не связанный с их абсолютными значениями.

$$Q(\Delta F; \Delta S_p) = \sqrt{\left(F_5^k - F_5^{k-1}\right)^2 + \sum_{i=1}^5 \left(S_{pi}^k - S_{pi}^{k-1}\right)^2} \rightarrow \min,$$

где $F_5^{1,2}$ – значения псевдопитания; $S_{pi}^{1,2}$ – коэффициенты деления p -го термодинамического делителя, полученные из решения моделей реактора и делителей со значениями, полученными из решения системы уравнений связи потоков технологической схемы ($p=1 \div 3$).

Это приводит к тому, что влияние некоторых переменных на минимум функционала фактически не учитывается. Перемасштабирование независимых переменных к одному диапазону значений, позволило, в известной мере, решить проблемы вычисления невязок. Реализация данного алгоритма сводится к построению положительно-определенной диагональной матрицы масштабирования:

$$\bar{x} = P x,$$

где $P \in R^{25 \times 25}$ – диагональная не вырожденная матрица масштабирования; $x = \{\Delta F, \Delta S_p^{1,2}\}$ – вектор независимых переменных.

Оптимизация функционала в пространстве новых переменных, с последующим обратным преобразованием изменяет направление наискорейшего спуска, при этом ньютоновское направление остается неизменным [4]:

$$Q(\bar{x}) = Q(P^{-1}x) \rightarrow \min;$$

$$\bar{H}_1 = -(P^{-T} \nabla^2 Q(x) P^{-1})^{-1} (P^{-T} \nabla Q(x)) = -P \nabla^2 Q(x)^{-1} \nabla Q(x);$$

$$\bar{H}_2 = -P^{-T} \nabla Q(x);$$

$\bar{H}_1; \bar{H}_2$ – ньютоновский шаг и направление наискорейшего спуска в пространстве новых переменных соответственно.

Значения технологических потоков получали из решения системы, включающей условие равенства суммы рециклических потоков компонентов после ступени первой конденсации аммиака нормированной объемной производительности циркуляционного компрессора и уравнений взаимосвязи всех потоков схемы:

$$\begin{cases} V_{\text{общ}} = 3600 \cdot \sum_{i=1}^5 X_{2i} \cdot v_{mi}, \\ F = S \cdot X. \end{cases}$$

где v_{mi} – молярные объемы компонентов смеси; S – матрица коэффициентов деления потоков; X – вектор-столбец потоков ХТС; F – вектор-столбец питания ХТС; I – число компонентов реакционной смеси ($\text{NH}_3, \text{H}_2, \text{N}_2, \text{CH}_4, \text{Ar}$).

Конструкция колонны синтеза аммиака включает несколько полок катализатора с промежуточными рекуперативными теплообменниками и байпасными линиями, за счет которых обеспечивается расчетный температурный режим по высоте аппарата. Процесс в зернистом слое катализатора описывали квазигомогенной моделью реактора идеального вытеснения, которая с приемлемой точностью отражает реальный режим в промышленном аппарате. Из решения системы дифференциальных уравнений определяли значения потоков компонентов и температуру реакционной газовой смеси:

$$\begin{cases} \frac{dX_1}{dV_c} = \omega \cdot (1 - \varepsilon); \\ \frac{dT}{dV_c} = -\frac{1}{\sum_{i=1}^5 C_{pi} \cdot X_i} \cdot \Delta H_r(T) \cdot \omega \cdot (1 - \varepsilon). \end{cases}$$

$$V_i = 0; T = T_0; X_i = X_{0i}$$

где X_1 – поток аммиака в колонне синтеза, кмоль/с; T – температура в слое катализатора, $^{\circ}\text{C}$; V_c – объем слоя катализатора, m^3 ; ε – порозность слоя катализатора, m^3/m^3 ; ω – скорость химической реакции, кмоль $\text{NH}_3/\text{с} \cdot \text{м}^3$; ΔH_r – изменение энтальпии системы за счет протекания химической реакции, кДж/кмоль; C_{pi} – теплоемкость компонента реакционной смеси, кДж/кмоль·К.

Для расчета скорости химической реакции использовали уравнение Темкина – Пыжова, которое, при условии значения степени заполнения поверхности катализатора азотом равным 0.5 [1], можно записать следующим образом:

$$\omega = k(T) \cdot \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{N_2}}{P_{NH_3}} \cdot \left(1 - \frac{\varphi}{K_p(T)}\right),$$

где $k(T)$ – константа скорости химической реакции, кмоль $\text{NH}_3 / \text{с} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{МПа}$; $K_p(T)$ – константа равновесия химической реакции, МПа^{-1} ; ϕ – соотношение текущих парциальных давлений реагентов, МПа^{-1} .

При решении системы дифференциальных уравнений, описывающих каталитический процесс в слое катализатора, использовались методы Рунге-Кутта четвертого порядка, которые показали хорошую надежность. В режимах, когда состав реакционной среды приближается к термодинамическому равновесию, а скорость химической реакции к нулевому значению, применяли семейство многошаговых алгоритмов, которые используют неявные схемы, полученные на основе метода Адамса четвертого порядка [5]. Они позволяют учитывать медленно изменяющуюся скорость реакции в нескольких узлах расчетной сетки и корректировать ее значение на очередном шаге интегрирования.

Система нелинейных алгебраических уравнений, которая описывает процессы в рекуперативных теплообменниках, состоит из балансовых уравнений тепла и условий теплопередачи, где параметры зависят от температуры и объемов газовых потоков. К системам уравнений аналогичного вида приводит и описание задачи, связанной с определением неизвестных потоков по линиям холодных байпасов, что является составной частью расчета всех потоков циркуляционного газа в колонне синтеза аммиака.

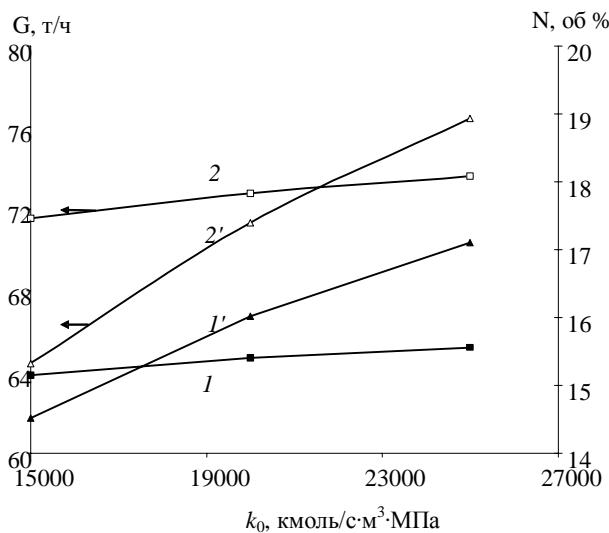


Рис. 2. Зависимости концентрации аммиака на выходе (1) и производительности колонны синтеза (2) от активности катализатора: 1,2 - колонна в рециклической схеме отделения синтеза, 1',2' - индивидуальная колонна с постоянным составом газа на входе

Fig. 2. The ammonia concentration at the outlet (1) and synthesis column productivity (2) as a function of catalyst activity: 1,2 – column in a recycling scheme of synthesis unit, 1',2' – an individual column with a constant gas composition at the inlet

Конструкция колонны синтеза с несколькими рекуперативными теплообменниками позволяет при прочих равных условиях обеспечить заданную производительность при более низкой температуре в слое катализатора и на выходе из аппарата. Поэтому далее в расчетах использовали модель трехполочной колонны с рекуперативными теплообменниками после второй и третьей полок с катализатором. Параметры реактора, компрессора и нагрузку схемы брали из условий работы реального аммиачного агрегата производительностью ~1500 т аммиака в сутки.

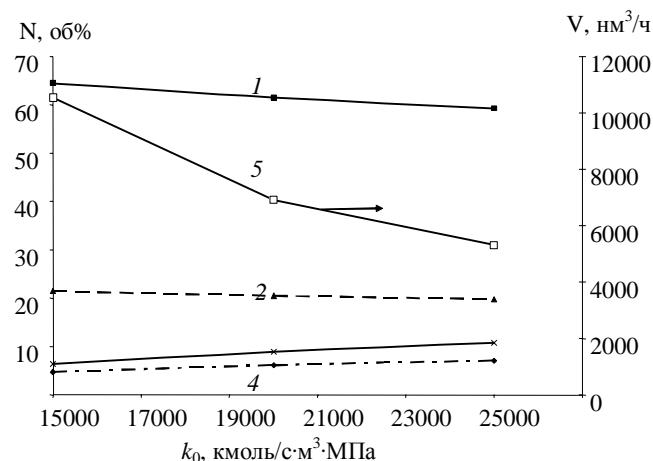


Рис. 3. Зависимости состава циркуляционного газа на входе в колонну синтеза от активности катализатора: 1 - H_2 , 2 - N_2 , 3 - CH_4 , 4 - Ar , 5 - объем продувочных газов

Fig. 3. The circulating gas composition at the inlet into the column of synthesis as a function of catalyst activity: 1 - H_2 , 2 - N_2 , 3 - CH_4 , 4 - Ar , 5 - vent gas volume

При численном моделировании режимов эксплуатации схемы варьировали активность катализатора, давление процесса и температуру вторичной конденсации аммиака. Результаты расчетов показывают, что при работе в составе рециклической схемы производительность колонны синтеза становится менее чувствительной к изменению активности катализатора. При постоянной концентрации аммиака на входе в колонну его концентрация на выходе и производительность аппарата растут с увеличением активности катализатора, которую характеризовали величиной предъэкспоненты константы скорости реакции (k_0), однако параметрическая чувствительность колонны оказывается существенно ниже, когда она работает в составе рециклической схемы (рис. 2). Это обуславливается изменением состава циркуляционного газа, т.к. уменьшение степени переработки водорода и азота, как результат меньшей каталитической активности, компенсируется увеличением скорости реакции за счет их более высокой концентрации, и снижение производительности аппарата оказывается не столь значительным. Та-

ким образом, изменение внутреннего параметра объекта - активности катализатора, вызывает изменение внешнего параметра для колонны – состава циркуляционного газа, что поддерживает приемлемый режим работы всей схемы. Объем продувочных газов при снижении каталитической активности растет, что увеличивает нагрузку на систему их разделения (рис. 3).

Повышение давления в системе увеличивает производительность колонны синтеза за счет нескольких факторов: повышения парциальных давлений исходных реагентов, увеличения равновесной концентрации аммиака по объему реактора

и реального снижения ее на входе в слой катализатора, увеличения массового расхода реакционной смеси в результате повышения ее плотности. При этом уменьшается расход продувочных газов, но несколько увеличивается объем танковых, как результат большей растворимости в жидким аммиаке компонентов циркуляционного газа при высоком давлении (таблица). Однако, вместе с этим растут энергетические затраты на компрессорование и циркуляцию газовой смеси, так как при постоянной объемной производительности компрессора увеличивается массовый расход циркуляционного газа и гидравлическое сопротивление системы.

Таблица

Расчетные параметры технологического процесса получения аммиака
Table. Calculation parameters of ammonium production technological scheme

№ п/п	P, МПа	T, °C		Расходы, нм ³ /ч			Производительность, т NH ₃ /ч		Мощность компрессора, МВт	
		конд.	катал.	цирк. газ	прод. газ	танк. газ	общая	жидкий	син.-газа	циркуляц.
1	25	-4	492	854278	6921	1938	72.54	72.17	24.70	2.401
2	25	-12	486	858040	5812	1723	72.89	72.75	24.70	2.487
3	30	-4	477	984926	2758	2758	74.16	73.32	27.74	2.866

Понижение температуры конденсации также ведет к повышению производительности колонны синтеза вследствие снижения концентрации аммиака на входе в слой катализатора и увеличения массового расхода циркуляционного газа. Концентрации водорода и азота в газе снижаются, а инертов – метана и аргона растут (рис. 4), т.е. проявляются те же тенденции, что имеют место при изменении активности катализатора и давления в системе.

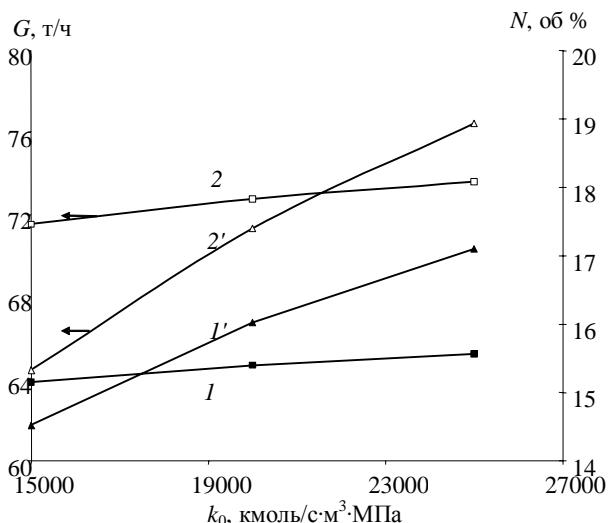


Рис. 4. Зависимости состава циркуляционного газа на входе в колонну синтеза от температуры вторичной конденсации аммиака: 1 - H₂, 2 - N₂, 3 - CH₄, 4 - Ar, 5 - NH₃, 6 - производительность колонны синтеза

Fig. 4. Composition of circulating gas at the inlet into the column of synthesis vs. the temperature of ammonia secondary condensation: 1 - H₂, 2 - N₂, 3 - CH₄, 4 - Ar, 5 - NH₃, 6 - synthesis column productivity

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, варьирование ряда параметров в рециклической системе “колонна синтеза аммиака – разделение газовой смеси путем конденсации продукта и отдувкой инертов” позволило выявить степень влияния активности катализатора, давления в системе и температуры конденсации на степень переработки сырья и выработку жидкого аммиака. Установлено, что в данной системе проявляется эффект положительной обратной связи – при снижении активности катализатора в циркуляционном газе увеличивается концентрация исходных реагентов, что частично компенсирует уменьшение скорости реакции и производительности реактора. Поскольку рост производительности агрегата сопровождается увеличением энергетических затрат, оптимальный вариант эксплуатации схемы выбирается по экономическим критериям эффективности, в которые входят расчетные показатели установки (например, себестоимость продукта), при соблюдении технических ограничений конкретного технологического оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Л.Д., Дмитриенко Л.М., Рабина П.Д., Соколинский Ю.А. Синтез аммиака. М.: Химия. 1982. 296 с.; Kuznetsov L.D., Dmitrienko L.M., Rabina P.D., Sokolinskiy Yu.A. Ammonia Synthesis. M.: Khimiya. 1982. 296 p. (in Russian).
2. Дуб С.И., Бояринов А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 4. С. 115-118;

- Duev S.I., Boyarinov A.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 4. P. 115-118 (in Russian).
3. **Weipenbelder A.J., Olson R.E.** // CEP. 1980. V. 76. N 1. P. 40-45.
- Дэннис Дж., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. М.: Мир. 1988. 440 с.;
- Dennis J., Schnabel R.** Numerical Methods of Optimization and Solution of Non-Linear Equations. M.: Mir. 1988. 440 p. (in Russian).
4. **Самарский А.А., Гулин А.В.** Численные методы. М: Наука. 1989. 432 с.;
Samarskiy A.A., Gulin A.V. Numerical Methods. M.: Nauka. 1989. 432 p. (in Russian).

Кафедра технологии неорганических веществ

УДК 621.929

В.Е. Мизонов, С.В. Крупин, К.А. Шелатонова, Е.А. Баранцева

ОПТИМАЛЬНОЕ ПОЗИЦИОНИРОВАНИЕ ПОДАЧИ СЕГРЕГИРУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА В СМЕСИТЕЛЬ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

(Ивановский государственный энергетический университет)

e-mail: mizonov46@mail.ru

Предложена математическая модель формирования качества смеси в выходном сечении смесителя непрерывного действия с подачей сегрегирующего компонента в промежуточное сечение смесителя. Показано, что существует оптимальное положение этого сечения, обеспечивающее максимальное качество смеси на выходе. Положение оптимального сечения сильно зависит от скорости сегрегации компонента и слабо зависит от коэффициента макродиффузии.

Ключевые слова: смеситель непрерывного действия, сегрегация, ячеичная модель, матрица переходных вероятностей, качество смеси

Смесители сыпучих материалов, широко распространенные в химической, строительной и других отраслях промышленности, призваны обеспечить максимально возможное равномерное распределение компонентов смеси в готовом материале. Однако полностью равномерное распределение компонентов может быть достигнуто только при отсутствии их сегрегации друг в друге. При ее наличии спустя некоторое время после начала процесса достигается максимальное качество смеси, после чего оно начинает ухудшаться. В работе [1] показано, что при наличии сегрегации качество смеси может быть заметно улучшено, если при периодическом смещивании загружать сегрегирующий компонент не сразу, а по определенной программе в течение некоторого времени с начала смещивания. Эти результаты не могут быть напрямую перенесены на процесс непрерывного смещивания, например, в лопастном или вибрационном смесителе, которые работают в установленвшемся режиме и не оперируют временем как таковым. В настоящей статье решается задача оптимального управления подачей сегрегирующего компонента в смеситель путем позиционирования его подвода в рабочий объем смесительной камеры.

Для процессов непрерывного смещивания ключевую роль играет неравномерность распределения компонентов в поперечном сечении смесителя, которая в принципе не может быть изучена на основе одномерной модели процесса, использованной в работе [1]. Поэтому в основу моделирования положена двухмерная ячеичная модель, схематично показанная на рис. 1а.

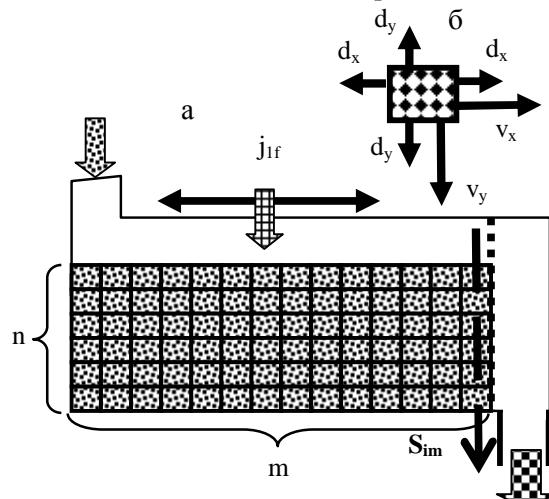


Рис. 1. Схема ячеичной модели непрерывного смещивания (а) и структура переходных вероятностей из ячейки (б)

Fig. 1. Scheme of the cell model of continuous mixing (a) and the structure of transition probabilities from a cell (b)

Рабочее пространство смесителя представлено сеткой $n \times m$ ячеек размерами Δy и Δx , соответственно. В некоторый момент времени текущее состояние процесса представлено матрицей содержания сегрегирующего компонента в ячейках $S_{m \times n} = \{S_{ij}\}$, $i=1, \dots, n$, $j=1, \dots, m$. Такое представление наглядно, но для расчета эволюции состояния эту матрицу необходимо преобразовать в вектор-столбец

$$S = \begin{bmatrix} S_1 \\ \vdots \\ S_n \\ S_{n+1} \\ \vdots \\ S_m \end{bmatrix}, \quad (1)$$

где ячейки последовательно пронумерованы по столбцам.

Будем рассматривать процесс через малые промежутки времени Δt , в течение которых мелкомасштабное смещивание допускает переход частиц только в соседние состояния, но не далее. Тогда текущее время процесса может быть описано как $t_k = (k-1)\Delta t$, где k – номер временного перехода или дискретный аналог текущего времени. В течение перехода вектор состояния S^k меняется и переходит в S^{k+1} . Его преобразование может быть описано рекуррентным матричным равенством

$$S^{k+1} = P(S^k + S_f), \quad (2)$$

где S_f – вектор подачи сегрегирующего компонента, имеющий единственный ненулевой элемент для показанной на рис. 1а ячейки 1f, в которую этот компонент подается, P – матрица переходных вероятностей размером $(n \times m) \times (n \times m)$, элементы которой показывают доли компонента, переносимые за один временной переход из данной ячейки в ее окружающие (разрешенные переходы показаны стрелками на рис. 1б). Правила построения такой матрицы для двухмерной цепи ячеек подробно описаны в работах [2,3]. Для показанной на рис. 1б схемы эти вероятности для ячейки ij рассчитываются по формулам

$$p_{iff} = V_x \frac{\Delta \tau}{\Delta x} + D_x \frac{\Delta \tau}{\Delta x^2} = v_x + d_x, \quad (3)$$

$$p_{ijb} = D_x \frac{\Delta \tau}{\Delta x^2} = d_x, \quad (4)$$

$$p_{ijd} = V_y \frac{\Delta \tau}{\Delta y} + D_y \frac{\Delta \tau}{\Delta y^2} = v_y + d_y, \quad (5)$$

$$p_{iju} = D_y \frac{\Delta \tau}{\Delta y^2} = d_y, \quad (6)$$

где V_x и D_x – размерные, а v_x и d_x – безразмерные скорость транспорта материала вдоль смесителя и

коэффициент продольной макродиффузии, V_y и D_y – размерные, а v_y и d_y – безразмерные скорость сегрегации и коэффициент поперечной макродиффузии, индексы f , b , d и u означают вперед, назад, вниз и вверх соответственно.

Показанное на рис. 1а пространство состояний является неполным, так как отсутствуют ячейки, где скапливается покидающий рабочее пространство материала, а для последнего столбца ячеек нет переходов вперед. Поэтому в n последних столбцах матрицы P сумма элементов по столбцам меньше единицы на величину v_x – безразмерной скорости, с которой материал покидает цепь.

В работе [3] показано, что при постоянном векторе подачи S_f можно найти установившееся распределение содержания компонента по ячейкам, минуя рекуррентный расчет по формуле (2) при $k \rightarrow \infty$, следующим образом

$$S^\infty = (I - P)^{-1} S^f, \quad (7)$$

где I – единичная матрица такого же размера, что и P , индекс -1 означает обращение матрицы.

Описанная выше модель предназначена для исследования влияния положения позиции подвода j_{1f} на характеристики процесса. На рис. 2 показаны два установившихся распределения содержания сегрегирующего с $v_y=0,1$ компонента при двух позициях его подвода: на вход смесителя в ячейку 1,1 и в промежуточную ячейку 1,7.

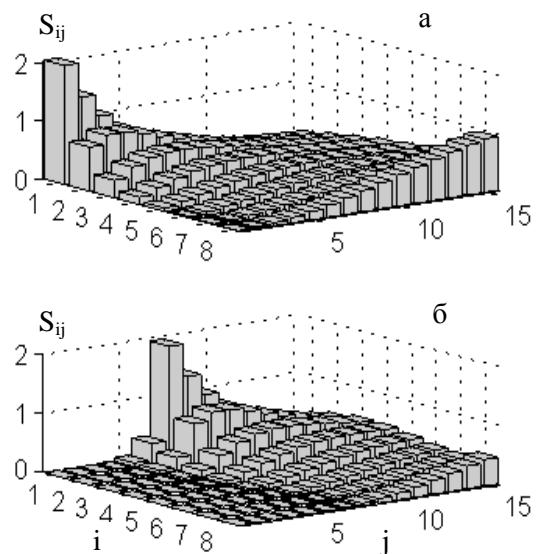


Рис. 2. Установившиеся распределения содержания сегрегирующего компонента при двух позициях его подвода ($v_x=0,3$, $v_y=0,1$, $d_x=d_y=0,1$)

Fig. 2. Steady-state distribution of the segregating component content at two positions of its feed ($v_x=0,3$, $v_y=0,1$, $d_x=d_y=0,1$)

Качество смеси на выходе из смесителя характеризуется неравномерностью распределе-

ния в последнем столбце ячеек. Из рисунка видно, что оно заметно выше при подаче компонента в седьмую верхнюю ячейку. Качество смеси может быть оценено среднеквадратичным отклонением распределения содержания компонента в последнем столбце

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n (S_{im}^\infty - \frac{\sum_{i=1}^n S_{im}^\infty}{n})^2 \right)}. \quad (8)$$

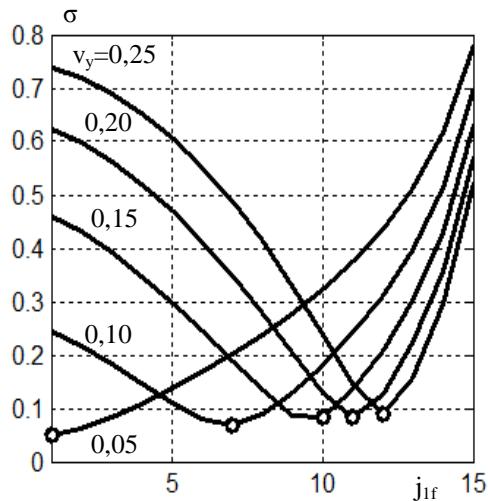


Рис. 3. Влияние положения подачи компонента на качество смеси при различных скоростях сегрегации

Fig. 3. Influence of the component feed position on mixture quality at different segregation rate

На рис. 3 показано влияние положения подачи компонента на неравномерность его попечного распределения в выходном сечении при

различных скоростях сегрегации, где оптимальное положение отмечено кружками. При малой скорости сегрегации $v_y=0,05$ оптимальным оказывается подвод сегрегирующего компонента вместе с базовым материалом в начало смесителя. С ростом скорости сегрегации оптимальное сечение подачи смешается к выходу, причем выигрыш в качестве смеси от его перехода от входного сечения к оптимальному все более возрастает.

Таким образом, показано, что существует оптимальное положение подачи сегрегирующего компонента в смеситель непрерывного действия, позволяющее значительно улучшить качество смеси на выходе. Возможно, для более достоверного прогнозирования положения этого сечения нужна и более детальная модель непрерывного перемешивания, но сам факт возможности повышения качества смеси этим способом, весьма простым для практической реализации, сомнений не вызывает.

ЛИТЕРАТУРА

- Баранцева Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 122-123;
Barantseva E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 122-123 (in Russian).
- Хохлова Ю.В., Мизонов В.Е., Баранцева Е.А., Berthiaux H., Gatumel C. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 118-120;
Khokhlova Y.V., Mizonov V.E., Barantseva E.A., Berthiaux H., Gatumel C. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 118-120 (in Russian).
- Berthiaux H., Mizonov V., Zhukov V. // Powder Technology. 2005. N 157. P. 128-137.

Кафедра прикладной математики

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕМБРАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

(Московский государственный агронженерный университет им. В.П. Горячина)
e-mail: rudobashta@mail.ru

Представлена математическая модель, учитывающая эффекты температурной и концентрационной поляризаций, депрессию пара над раствором. Для пленочных мембран МФФК2, МФФК3, МФФК4 экспериментально определен и проанализирован коэффициент паропроводности. Получены уравнения для расчета температур горячей и холодной поверхностей мембранны, необходимые для определения эффекта температурной поляризации. Предложено модифицированное уравнение паропроводности, с выделением эффекта депрессии пара над раствором и концентрационной поляризации. Для мембранный дистилляции морской воды экспериментально определен и проанализирован параметр, отражающий данный эффект. Разработана методика инженерного расчета мембранны-дистилляционного аппарата.

Ключевые слова: мембранный дистилляция, морская вода, кинетика, температурная и концентрационная поляризация, депрессия пара

Мембранный дистилляция (МД) является одним из методов разделения растворов нелетучих веществ (наряду с выпариванием, электродиализом, обратным осмосом и др.), который обладает рядом достоинств: низкими энергозатратами, отсутствием избыточного давления в аппарате, возможностью использования для подогрева раствора низкопотенциальной теплоты различных производств, солнечной энергии и т.д. Сущность метода заключается в том, что вдоль одной из поверхностей высокопористой гидрофобной мембранны движется горячий поток разделяемого раствора, а вдоль ее противоположной поверхности движется холодный поток. Вода испаряется у устьев несмачивающихся капилляров на горячей стороне мембранны, пар (пермеат) диффундирует по ее порам на противоположную холодную сторону мембранны, где конденсируется. В настоящее время этот метод изучен недостаточно, что предопределило интерес авторов к этой работе.

В [1] были изложены опытные данные по МД морской воды с помощью российских пленочных гидрофобных композитных мембран типа «Владивосток» марок МФФК2, МФФК3 и МФФК4, выпускаемых в промышленном масштабе для целей микрофильтрации. Было показано, что МД обеспечивает высокую степень разделения морской воды (коэффициент удержания равен 99,90 – 99,99%). Было также установлено, что на удельную производительность мембран существенное влияние оказывает скорость движения горячего потока относительно поверхности мембранны. Это указывает на зависимость интенсивности процесса от эффектов температурной и концентрационной поляризаций. Под первым из них понимается понижение температуры горячей поверхности

мембранны по сравнению с температурой в ядре горячего потока – из-за термического сопротивления теплового пограничного слоя на горячей стороне мембранны. Под вторым имеют в виду снижение плотности потока пара через мембранны из-за того, что концентрация растворенных в воде веществ в ходе МД у горячей поверхности мембранны оказывается выше, чем в ядре потока – из-за сопротивления массопереносу диффузационного пограничного слоя на горячей стороне мембранны.

Сравнительным исследованием процессов МД дистиллированной и морской воды (воды Средиземного моря) в [1] было установлено, что в случае МД морской воды плотность потока пара через мембранны в зависимости от условий эксперимента на 20–48% ниже, чем при МД дистиллированной воды. Это обусловлено как указанной выше концентрационной поляризацией, так и понижением давления пара над морской водой по сравнению с давлением насыщенного пара над чистой водой (депрессия пара). В соответствии с изложенным, математическая модель, описывающая кинетику МД, должна учитывать эффекты температурной и концентрационной поляризации, а также депрессию пара над раствором.

Плотность потока пара через мембранны при МД описывают уравнением [2]

$$J = C_m (p_1(t_1) - p_2(t_2)) \quad (1)$$

Для расчета плотности потока пара через мембранны по уравнению (1) необходимы значения температур поверхностей мембранны t_1, t_2 . В результате совместного рассмотрения уравнений теплоотдачи для горячей и холодной поверхностей мембранны, уравнения теплопроводности для мембранны с учетом фазовых превращений на испарение воды у горячей поверхности мембранны и

конденсации пара на ее холодной поверхности получены зависимости для их расчета

$$t_2 = \frac{\frac{t_{\bar{a}}}{R_{\alpha,\bar{a}}} + \frac{1}{R_x} t_x + \left[r - \frac{R_{\alpha,\bar{a}}}{R_{\alpha,\bar{a}} + R_i} r_1 \right] J}{\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_x} - \frac{R_{\alpha,\bar{a}}}{R_i (R_{\alpha,\bar{a}} + R_i)}}, \quad (2)$$

$$t_1 = \frac{R_m}{R_x} (t_2 - t_x) + t_2 - R_m J r, \quad (3)$$

где $R_{\alpha,\bar{a}} = 1/\alpha_{\bar{a}}$, $R_m = \delta_m/\lambda_m$, $R_x = 1/\alpha_x$ (или $R_x = 1/k_x$) – термические сопротивления соответственно: теплоотдача у горячей поверхности мембраны, теплопроводности мембраны, теплоотдачи или теплопередачи (в зависимости от конструктивного оформления узла сбора пермеата) на холодной стороне мембраны; $r = h_1'' - h_2'$; $r_1 = h_1'' - h_1'$.

При расчете температур по уравнениям (2) и (3) коэффициенты теплоотдачи $\alpha_{\bar{a}}$ и α_x находят по критериальным уравнениям, описывающим теплоотдачу на горячей и холодной сторонах мембранны.

Коэффициент паропроводности C_m однослоиной мембранны определяется выражением [2]

$$C_m = \frac{D_{\text{вп}} M_n \varepsilon}{\delta_m R T_{\text{cp}} \gamma (1+Kn)} = \frac{D_{\text{вп}} M_n}{\delta_m R T_{\text{cp}}}, \quad (4)$$

где $T_{\text{cp}} = (T_1 + T_2)/2$ – средняя температура мембранны, К; $D_{\text{вп}} \varepsilon / (\gamma (1+Kn))$ – эффективный коэффициент диффузии пара через мембрану, m^2/s .

На практике часто применяют двухслойные (композитные) пленочные мембранны, состоящие из рабочего слоя и подложки, обладающие большей прочностью. Найдем зависимость коэффициента паропроводности C_m для двухслойной мембранны от определяющих параметров. Используя выражения (1) и (4) для описания плотности потока пара через рабочий слой мембранны (слой 1) и подложку (слой 2), получим в итоге для двухслойной мембранны уравнение (1), в котором коэффициент паропроводности равен

$$C_m = \frac{D_{y,1} M_1}{R \delta_1 T_{\text{cp},1} \left(1 + \frac{\delta_2}{\delta_1} \frac{D_{y,2}}{D_{y,1}} \frac{T_{\text{cp},2}}{T_{\text{cp},1}} \right)}, \quad (5)$$

где δ_1 , δ_2 – толщины слоев 1 и 2, м; $D_{y,1}$, $D_{y,2}$ – эффективные коэффициенты диффузии пара в слоях 1 и 2, m^2/s ; $T_{\text{cp},1}$, $T_{\text{cp},2}$ – средние значения температур 1-го и 2-го слоев мембранны, К.

Расчет коэффициента C_m по уравнению (5) требует знания величин $T_{\text{cp},1}$, $T_{\text{cp},2}$, $D_{y,1} = f(T_{\text{cp},1})$, $D_{y,2} = f(T_{\text{cp},2})$. Это в определенной мере усложняет расчет коэффициента паропроводности по уравнению (5), в связи с этим для мембран МФФК2, МФФК3 и МФФК4, исследованных в [1] (характеристики мембранны приведены там же), по полученным опытным данным по уравнениям (1)...(3)

были рассчитаны значения коэффициентов паропроводности, приведенные на рис. 1.

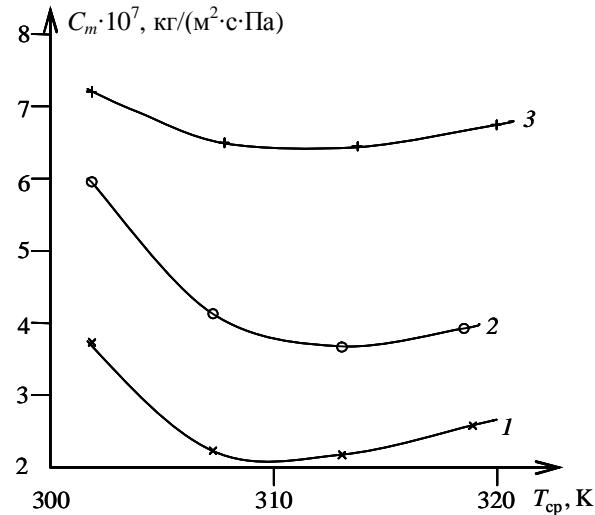


Рис. 1. Зависимости $C_m = f(T_{\text{cp}})$: 1 – мембрана МФФК2, 2 – МФФК3, 3 – МФФК4

Fig. 1. $C_m = f(T_{\text{cp}})$ dependencies: 1-MFFK2 membrane, 2- MFFK3, 3 – MFFK4.

Как видно из рисунка, наименьшее значение имеет коэффициент паропроводности у мембранны МФФК2, а наибольшее – у мембранны МФФК4. Это объясняется увеличением определяющего диаметра пор у исследованных мембранны: у мембранны МФФК2 он равен 0,20 мкм, у мембранны МФФК3 – 0,45 мкм, а у мембранны МФФК4 – 0,65 мкм [1]. Для объяснения экстремального характера полученных зависимостей $C_m = f(T_{\text{cp}})$ в первом приближении примем, что коэффициент паропроводности двухслойной мембранны описывается уравнением (4). Из этого уравнения следует, что коэффициент C_m обратно пропорционален температуре T_{cp} , но зависит также от коэффициента взаимодиффузии $D_{\text{вп}}$. С увеличением температуры T_{cp} вначале доминирует фактор обратной пропорциональности C_m от T_{cp} , поэтому коэффициент C_m убывает, а при дальнейшем увеличении T_{cp} более сильное влияние на коэффициент паропроводности оказывает возрастание с температурой коэффициента взаимодиффузии воздух – водяной пар $D_{\text{вп}}$ (согласно [3] для этой смеси $D_{\text{вп}} \sim T^{1.81}$), в результате чего коэффициент C_m при дальнейшем росте температуры T_{cp} увеличивается.

Для удобства инженерных расчетов полученные зависимости $C_m = f(T_{\text{cp}})$ аппроксимированы формулами:

- мембрана МФФК2:

$$C_m = (1467,46 - 9,377 T_{\text{cp}} + 1,5 \cdot 10^{-2} T_{\text{cp}}^2) \cdot 10^{-7} \quad (6)$$

(погрешность аппроксимации $\pm 3,97\%$);

- мембрана МФФК3:

$$C_m = (1757,26 - 11,19 T_{\text{cp}} + 1,785 \cdot 10^{-2} T_{\text{cp}}^2) \cdot 10^{-7} \quad (7)$$

(погрешность аппроксимации $\pm 1,99\%$);

- мембрана МФФК4:

$$C_m = (709,9 - 4,499 T_{\text{cp}} + 7,193 \cdot 10^{-3} T_{\text{cp}}^2) \cdot 10^{-7} \quad (8)$$

(погрешность аппроксимации $\pm 0,50\%$).

Для учета в математической модели эффектов депрессии пара и концентрационной поляризации представим в уравнении (1) давление $p_1(t_1)$ в виде $p_1(t_1) = p_1^*(t_1) - \Delta p_1$, где $p_1^*(t_1)$ – равновесное давление пара над чистой водой при температуре горячей поверхности мембранны, Па; $\Delta p_1 = p_1^*(t_1) - p_1(t_1)$ – поправка на депрессию пара и концентрационную поляризацию, и с учетом этого перепишем (1) в виде

$$J = C_m(p_1^*(t_1) - p_2(t_2) - \Delta p_1), \quad (9)$$

Поправка Δp_1 зависит от свойств конкретного раствора и не зависит от свойств мембранны. Теоретически она может быть рассчитана только для простых случаев (однокомпонентный раствор). В общем же случае она может быть найдена экспериментально, при этом опытные данные могут быть соответствующим образом обобщены на различные технологические режимы для целей инженерных расчетов. Ниже излагается метод ее экспериментального нахождения. Он заключается в том, что проводится два параллельных опыта по МД – с дистиллированной водой и рассматриваемым раствором. Из опыта с дистиллированной водой по уравнениям (1)...(3) рассчитывается коэффициент паропроводности C_m (что и было сделано выше), а затем из опыта с раствором определяется параметр Δp_1 – по уравнениям (2), (3), (9). При этом используется тот факт, что коэффициент паропроводности не зависит от свойств разделяемого раствора.

Для иллюстрации метода и получения непосредственно данных по параметру Δp_1 при МД морской воды были обработаны приведенные в [1] опытные данные по МД дистиллированной воды и воды Средиземного моря – при температурах $t_r = 40, 45$ и 50°C и скоростях их движения относительно поверхности мембранны $v_r = 0,0625, 0,100, 0,146$ и $0,167 \text{ м/с}$. Состав этой морской воды, представляющей собой многокомпонентный раствор и имеющей высокую минерализацию, приведен в [1]. Для обобщения рассчитанных значений Δp_1 они были выражены в виде зависимости от числа Pe_r , которое было выбрано в качестве определяющего критерия в связи с тем, что в ламинарном режиме теплообмена, который имел место в опытах, именно оно определяет влияние гидродинамики на тепломассообмен [4]. Полученные зависимости $\Delta p_1 = f(Re_r)$ приведены на рис. 2. Как видно из графиков, параметр Δp_1 удовлетворительно аппроксимируется линейной зависимостью $\Delta p_1 = A + B \cdot Re_r$ с отрицательным тангенсом угла наклона, где A и B – константы. Уменьшение величины Δp_1 с ростом параметра Re_r происходит из-за снижения сопротивления диффузионного пограничного слоя – вследствие роста скорости движения раствора. Значение Δp_1 тем больше, чем выше температура. Это объясняется,

в первую очередь, усилением с температурой эффекта депрессии пара. Тангенс угла наклона линий в исследованном диапазоне чисел Re_r не зависит от температуры горячего потока.

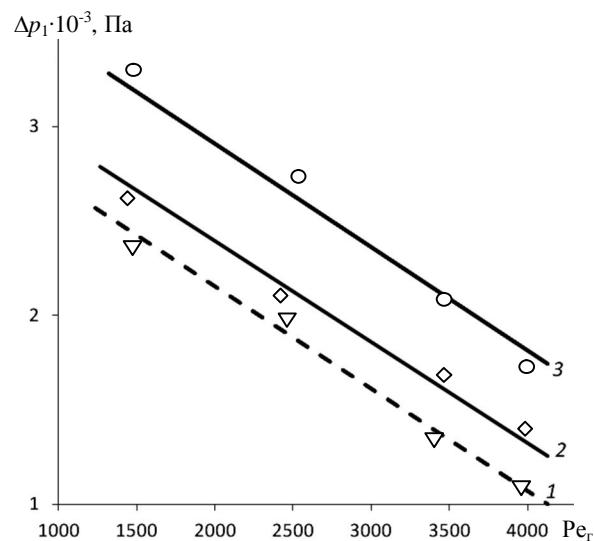


Рис. 2. Зависимость $\Delta p_1 = f(Re_r)$ (средние данные для всех мембранных марок): 1 - $t_r = 40^\circ\text{C}$; 2 - $t_r = 45^\circ\text{C}$; 3 - $t_r = 50^\circ\text{C}$

Fig. 2. $\Delta p_1 = f(Re_r)$ dependencies (average for all membranes) : 1 - $t_r = 40^\circ\text{C}$; 2 - $t_r = 45^\circ\text{C}$; 3 - $t_r = 50^\circ\text{C}$

Приведенные на рис. 2 зависимости аппроксимированы следующим уравнением:

$$\Delta p_1 = A - 0,5 Pe_r, \quad 1450 \leq Pe_r \leq 3960, \quad (10)$$

где

$$A = 4,031 \cdot 10^5 - 2,586 \cdot 10^3 T_r + 4,18 T_r^2 \quad (11)$$

Относительная погрешность аппроксимации рассматриваемых графических зависимостей уравнениями (10), (11) составляет $\pm 0,72\%$.

Совокупность уравнений (2), (3), (9), критериальных уравнений для расчета коэффициентов теплоотдачи, приводимых в литературе, зависимостей $C_m = f(T_{cp})$ и $\Delta p_1 = f(Re_r)$ составляет математическую модель кинетики МД. Проверку адекватности математической модели реальному процессу осуществляли путем поверочных расчетов плотности потока пермеата при различных технологических режимах проведения процесса МД воды Средиземного моря. Расчеты выполняли для трех вышеуказанных марок мембранны при различных значениях температур t_r и скоростей горячего и холодного потоков. В расчетах использовали значения коэффициентов паропроводности C_m и параметра Δp_1 , аппроксимированные вышеуказанными уравнениями. Температуры поверхностей мембранны рассчитывали по уравнениям (2) и (3), коэффициенты теплоотдачи – по критериальным уравнениям, приводимым в [4], плотность потока пермеата – по уравнению (9). Поскольку в расчетные зависимости для температур поверхностей мембранны входит искомая величина J , то

расчет выполняли методом последовательных приближений, полагая в первом туре расчетов $J = 0$. Приближения повторяли до тех пор, пока разница в величинах J последующего и предыдущего туроров расчета не превышала 10 % (для этого требовалось 3...8 приближений). Средняя относительная погрешность расчета плотности потока пермеата через мембрану составила $\pm 8,7 \%$, что приемлемо для инженерных расчетов и подтверждает адекватность разработанной математической модели реальному процессу.

Исследованные мембранны МФФК2, МФФК3, МФФК4 выпускаются в виде гибкой ленты шириной $B \approx 0,3$ м. Исходя из этого, мембранны-дистилляционный аппарат (МДА) с их использованием может быть выполнен в виде плоскорамной конструкции по принципу разборного пластинчатого теплообменника. При этом мембранны зажимаются между рифлеными металлическими пластинами или между металлическими сетками. Мембранны-дистилляционный модуль (МДМ) – мембрана с прилегающими к ней рифлеными пластинами или сетками конструктивно может быть выполнен по разному: в виде контактного МДМ, в котором холодная поверхность мембранны непосредственно омывается холодным потоком – контактный МДМ или в виде модуля с газовым или жидкостным зазором, при котором холодный поток отделен от холодной поверхности мембранны камерой сбора пермеата (МДМ с газовым или жидкостным зазором).

Кинетический расчет МДА с различным типом вышеуказанных МДМ одинаков, отличие состоит только в том, что при расчете аппарата с контактными МДМ при нахождении температур поверхностей мембранны в уравнениях (2) и (3) используется коэффициент теплоотдачи α_x , а при расчете МДА, содержащего камеры сбора пермеата, вместо коэффициента α_x в них используется коэффициент теплопередачи k_x , дополнительно учитывающий термическое сопротивление камеры сбора пермеата. Целью прямого (конструктивного) расчета МДА является определение суммарной поверхности мембранны, обеспечивающих заданную производительность аппарата по разделяемому раствору или пермеату и выбранных значениях режимных параметров (температуры жидкостных потоков, их скорости, геометрические размеры МДМ). Представленная математическая модель вместе с уравнениями теплового и материального баланса для МДА, критериальными уравнениями для нахождения коэффициентов теплоотдачи позволяет решить эту задачу.

Кафедра теплотехники и энергообеспечения предприятий

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$;
 - C – концентрация ионов в растворе, $\text{кг}/\text{м}^3$;
 - C_m – коэффициент паропроводности мембранны, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$;
 - $D_{\text{вп}}$ – коэффициент взаимодиффузии воздух – водяной пар;
 - $D_{\text{кн}}$ – коэффициент кнудсеновской диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;
 - d_s – эквивалентный диаметр канала горячего потока, м;
 - h' , h'' – энтальпия конденсата и сухого насыщенного пара, Дж/кг;
 - J – плотность потока пара через мембрану, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;
 - k – коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \text{К})$;
 - M_n – молярная масса пара, $\text{кг}/\text{кмоль}$;
 - p – парциальное давление пара, Па;
 - R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{кмоль К})$;
 - t , T – температура, $^\circ\text{C}$ и К соответственно;
 - v – скорость потока жидкости, м/с;
 - α – коэффициент теплоотдачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \text{К})$;
 - δ – толщина мембранны, м;
 - γ – коэффициент извилистости пор мембранны;
 - ε – пористость мембранны, $\text{м}^3/\text{м}^3$;
 - λ – коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м К})$;
 - $Kn=D_{\text{вп}}/D_{\text{кн}}$ – параметр Кнудсена;
 - $Pe_r = v_r d_s / a_r$ – число Пекле для горячего потока.
- Индексы: г – горячий поток; м – мембрана; оп – опытный; пер – пермеат; расч – расчетный;ср – среднее значение; ст – стенка; х – холодный поток; 1 – горячая поверхность мембранны; 2 – холодная поверхность мембранны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рудобашта С.П., Махмуд С.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 108-113;
Rudobashta S.P., Mahmud S.Yu. // Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2010. V. 53. N 1. P. 108-113 (in Russian).
2. Рудобашта С.П., Ёлкина И.Б. // Теор. основы хим. технол. 1999. Т. 33. № 4. С. 363-368;
Rudobashta S.P., Elkina I.B. // Teor. Osnovy Khim. Tekhnol. 1999. V. 33. N 4. P. 363-368 (in Russian).
3. Krischer O. Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik. Springer-Verlag. Berlin-Goettingen-Heidelberg. 1956. 539 p.
4. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент. Справочник. Книга 2. / Под ред. В.А. Григорьева, В.М. Зорина. М.: Энергоатомиздат. 1988. 540 с; Theoretical Bases of Heating Engineers. Experiment of Heating Engineers. The Directory. The book 2. / Ed. by V.A. Grigoriev, V.M. Zorin. M.: Energoatomizdat. 1988. 540 p. (in Russian).

А.Н. Лабутин, В.Ю. Невиницын

СИННЕРГЕТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИМ РЕАКТОРОМ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: lan@isuct.ru, nevinitsyn@gmail.com

В работе решена задача аналитического синтеза синергетической системы управления химическим реактором для реализации сложной последовательно-параллельной экзотермической реакции. Синтез законов управления осуществляется с использованием метода аналитического конструирования агрегированных регуляторов. Синтезированная нелинейная система управления решает задачу стабилизации концентрации целевого компонента на выходе реактора, а также позволяет автоматически переходить на новую производительность работы аппарата.

Ключевые слова: химический реактор, синергетическая система управления, аналитическое конструирование агрегированных регуляторов, инвариантное многообразие, атTRACTор, компьютерное моделирование

На стадии проектирования химического производства, связанного с превращением исходных веществ в конечные продукты, решается задача оптимального синтеза реакторного узла, а на стадии эксплуатации – подзадача организации оптимального функционирования объекта в условиях действия параметрических и сигнальных возмущений [1, 2]. Вторая подзадача решается путем разработки системы управления объектом.

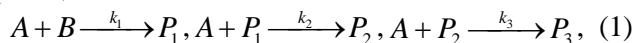
Несмотря на значительное количество работ, связанных с автоматизацией и управлением химическими реакторами [3-9], проблема синтеза систем управления, обеспечивающих поддержание оптимальных режимов их работы, остается до конца не решенной. Это объясняется основной особенностью химических реакторов как объектов управления: многомерностью, нелинейностью и многосвязностью.

На наш взгляд, одним из перспективных способов решения задачи синтеза систем управления является метод аналитического конструирования агрегированных регуляторов (АКАР), базирующийся на синергетических принципах целевой самоорганизации нелинейных динамических систем [10, 11]. Методы синергетической теории управления (СТУ), разработанной проф. А.А. Колесниковым, позволяют в аналитическом виде получать законы управления для нелинейных, многомерных и многосвязных динамических систем различной природы.

В настоящей работе ставится задача синтеза эффективных алгоритмов управления химическим реактором при реализации сложной последовательно-параллельной реакции. Синтезируемая система управления должна обеспечивать стабилизацию концентрации целевого компонента химической реакции на выходе аппарата в усло-

виях действия на объект возмущений, а также перевод объекта с одного режима работы на другой (переключение), а именно изменение его производительности с сохранением требуемого качества целевого компонента.

Химический реактор представляет собой аппарат емкостного типа, снабженный механической мешалкой (рис. 1). Аппарат функционирует в изотермическом режиме. В реакторе реализуется многостадийная последовательно-параллельная реакция:



где A и B – исходные реагенты, P_1 , P_2 , P_3 – продукты реакции, k_1 , k_2 , k_3 – константы скоростей стадий. Целевым компонентом является вещество P_2 . Исходные реагенты A и B подаются в аппарат раздельными потоками.

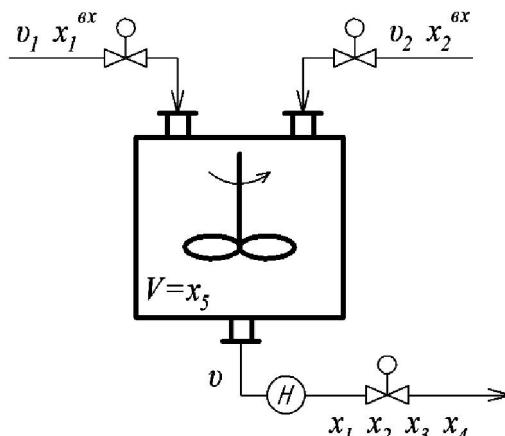


Рис. 1. Принципиальная схема химического реактора
Fig. 1. The schematic representation of chemical reactor

На рис. 1 введены следующие обозначения: x_1^{ex} , x_2^{ex} – концентрации исходных реаген-

тов; v_1, v_2 – расход исходных реагентов; v – расход реакционной смеси на выходе из аппарата; x_1, x_2, x_3, x_4 – концентрации компонентов A, B, P_1, P_2 в реакторе; $V=x_5$ – объем реакционной смеси в аппарате.

Математическая модель химического реактора при постоянной температуре реакционной смеси и переменном уровне (объеме) имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{d\tau} &= R_1 + \frac{v_1 x_1^{\alpha\beta}}{x_5} - \frac{vx_1}{x_5}, \quad \frac{dx_4}{d\tau} = R_4 - \frac{vx_4}{x_5}, \\ \frac{dx_2}{d\tau} &= R_2 + \frac{v_2 x_2^{\alpha\beta}}{x_5} - \frac{vx_2}{x_5}, \quad \frac{dx_5}{d\tau} = v_1 + v_2 - v, \quad (2) \\ \frac{dx_3}{d\tau} &= R_3 - \frac{vx_3}{x_5}, \end{aligned}$$

где скорость реакции по компонентам:

$$\begin{aligned} R_1 &= -k_1 x_1 x_2 - k_2 x_1 x_3 - k_3 x_1 x_4, \\ R_2 &= -k_1 x_1 x_2, \\ R_3 &= k_1 x_1 x_2 - k_2 x_1 x_3, \\ R_4 &= k_2 x_1 x_3 - k_3 x_1 x_4. \end{aligned}$$

Задача управления химическим реактором формулируется следующим образом: необходимо синтезировать закон управления, обеспечивающий перевод аппарата с одной производительности $G=x_4 \cdot v$ на новую производительность $\bar{G}=\bar{x}_4 \cdot \bar{v}$ и стабилизацию концентрации целевого компонента на заданном уровне \bar{x}_4 в условиях действия возмущений. Изменение выходного потока во времени со значения v на значение \bar{v} может происходить по какому-либо закону, в т.ч. и ступенчато.

Переход на новую производительность \bar{G} с обеспечением заданной концентрации \bar{x}_4 возможен путем подбора определенного значения среднего времени пребывания реакционной смеси в аппарате – $\bar{\tau}$. При заданных \bar{G} , \bar{x}_4 , \bar{v} необходимое среднее время пребывания можно обеспечить путем изменения объема смеси в аппарате.

В качестве управляющего воздействия для регулирования объема предлагается использовать поток исходного реагента v_2 на входе в аппарат. Кроме того, необходимо также выбрать управление для стабилизации концентрации x_4 на заданном уровне в условиях действия возмущений. Анализ структуры уравнений математической модели реактора (2) показывает, что в качестве внутренних управлений для x_4 могут выступать переменные x_1 и x_3 , причем непосредственно оказывать внешнее действие возможно только на величину x_1 посредством изменения расхода ис-

ходного реагента v_1 на входе в реактор. Таким образом, каналы управления концентрацией целевого компонента и объемом смеси в аппарате запишутся: $u_1 \rightarrow x_1 \rightarrow x_4$, $u_2 \rightarrow x_5$, где $u_1=v_1$, $u_2=v_2$.

Использование идей синергетики в задачах управления предполагает разработку и реализацию способа направленной целевой самоорганизации диссипативных нелинейных систем “объект-регулятор”. При этом цель движения системы формулируется в виде желаемого инвариантного многообразия в фазовом пространстве объекта, выполняющего роль целевого аттрактора [10]. В общем виде задача синергетического синтеза системы управления формулируется следующим образом: необходимо найти закон управления $u=(u_1, u_2)^T$ как функцию переменных состояния объекта $u_1(x_1, \dots, x_5)$, $u_2(x_1, \dots, x_5)$, который переводит изображающую точку (ИТ) системы из произвольного начального состояния в окрестность задаваемых инвариантных многообразий $\psi_s(x_1, \dots, x_5)=0$, $s=1, \dots, m$ и обеспечивает дальнейшее движение вдоль пересечения многообразий в некоторую стационарную точку или в некоторый динамический режим. При этом на траектории движения должен достигаться минимум критерия оптимальности системы (J) при гарантии устойчивости системы.

Поскольку математическая модель объекта (2) содержит два внешних управляющих воздействия $u_1=v_1$ и $u_2=v_2$ используем метод АКАР на основе параллельно-последовательной совокупности инвариантных многообразий [10]. Процедура синтеза закона управления состоит в следующем. На первом шаге вводятся в рассмотрение инвариантные многообразия

$$\psi_s(x_1, \dots, x_5)=0, s=1, 2,$$

определяющие заданные соотношения между фазовыми координатами объекта, которые отражают специфику управляемого объекта и требования проектировщика к системе. Закон управления $u=(u_1, u_2)^T$ синтезируется таким образом, чтобы осуществлялся перевод изображающей точки системы в фазовом пространстве из произвольного начального положения на пересечение многообразий $\psi_{1,2}(x_1, \dots, x_5)=0$. В работе [10] показано, что движение ИТ в фазовом пространстве на s -м шаге подчиняется функциональному уравнению

$$T_s \dot{\psi}_s + \psi_s = 0, s=1, 2, \quad (3)$$

где T_s – постоянная времени. Это уравнение устойчивой экстремали, доставляющей минимум оптимизирующему функционалу

$$J = \int_0^\infty \left[\sum_{s=1}^m \left(T_s^2 \dot{\psi}_s^2 + \psi_s^2 \right) \right] d\tau.$$

Введем в рассмотрение две агрегированные макропеременные, первая из которых определяет взаимосвязь x_1 и регулируемой переменной x_4 , а вторая отражает технологическое требование к системе:

$$\Psi_1 = x_1 + v_1(x_4), \quad \Psi_2 = x_5 - \bar{x}_5, \quad (4)$$

где $v_1(x_4)$ – некоторая функция, подлежащая определению в ходе дальнейшей процедуры синтеза. Макропеременные (4) должны удовлетворять решению основного функционального уравнения метода АКАР (3).

Для синтеза закона управления $u = (u_1, u_2)^T$ подставим макропеременные Ψ_1 и Ψ_2 (4) в функциональное уравнение (3). В результате получим следующие выражения:

$$T_1 \left[\frac{dx_1}{d\tau} + \frac{\partial v_1}{\partial x_4} \cdot \frac{dx_4}{d\tau} \right] + x_1 + v_1 = 0,$$

$$T_2 \frac{dx_5}{d\tau} + x_5 - \bar{x}_5 = 0.$$

В силу уравнений объекта (2) эти выражения примут вид:

$$T_1 \left[R_1 + \frac{u_1 x_1^{\alpha x}}{x_5} - \frac{\bar{v} x_1}{x_5} + \frac{\partial v_1}{\partial x_4} \cdot \left(R_4 - \frac{\bar{v} x_4}{x_5} \right) \right] + x_1 + v_1 = 0, \quad (5)$$

$$T_2 (u_1 + u_2 - \bar{v}) + x_5 - \bar{x}_5 = 0,$$

где \bar{v} – новое заданное значение расхода на выходе реактора, определяющее требуемую производительность.

Из (5) получаем выражения для закона управления:

$$u_1 = - \frac{(x_1 + v_1)x_5}{T_1 x_1^{\alpha x}} - \frac{R_1 x_5}{x_1^{\alpha x}} + \frac{\bar{v} x_1}{x_1^{\alpha x}} - \frac{\partial v_1}{\partial x_4} \cdot \frac{(R_4 x_5 - x_4 \bar{v})}{x_1^{\alpha x}}, \quad (6)$$

$$u_2 = - \frac{(x_5 - \bar{x}_5)}{T_2} + \bar{v} - u_1.$$

Управления u_1 и u_2 переводят ИТ системы на пересечение многообразий $\Psi_1=0$ и $\Psi_2=0$, на котором реализуются связи $x_1 = -v_1$, $x_5 = \bar{x}_5$ и наблюдается эффект “сжатия фазового пространства”, т.е. снижение размерности системы уравнений (2). Уравнения декомпозированной системы с учетом соотношений $x_1 = -v_1$ и $v = \bar{v}$ примут вид:

$$\frac{dx_2}{d\tau} = R_2 + \frac{u_2 x_2^{\alpha x}}{x_5} - \frac{\bar{v} x_2}{x_5}$$

$$\frac{dx_3}{d\tau} = R_3 - \frac{\bar{v} x_3}{x_5} \quad (7)$$

$$\frac{dx_4}{d\tau} = R_4 - \frac{\bar{v} x_4}{x_5},$$

где $R_2 = k_1 v_1 x_2$, $R_3 = -k_1 v_1 x_2 + k_2 v_1 x_3$, $R_4 = -k_2 v_1 x_3 + k_3 v_1 x_4$.

Функцию $v_1(x_4)$ в декомпозированной системе (7) можно рассматривать как “внутреннее” управление, под воздействием которого происходит движение объекта (7). На втором шаге процедуры осуществляется поиск выражения для $v_1(x_4)$. Для этого вводится в рассмотрение цель движения системы (7) в форме инвариантного многообразия, отражающего технологическое требование к системе:

$$\Psi_3 = (x_4 - \bar{x}_4) = 0. \quad (8)$$

Макропеременная Ψ_3 удовлетворяет решению функционального уравнения $T_3 \dot{\Psi}_3 + \Psi_3 = 0$, которое в развернутом виде с учетом выражения (8) в силу модели декомпозированной системы (7) примет вид:

$$T_3 \left(-k_2 v_1 x_3 + k_3 v_1 x_4 - \frac{\bar{v} x_4}{x_5} \right) + (x_4 - \bar{x}_4) = 0. \quad (9)$$

“Внутреннее” управление в соответствии с выражением (9) запишется:

$$v_1 = \frac{(x_4 - \bar{x}_4)}{T_3(k_2 x_3 - k_3 x_4)} - \frac{x_4 \bar{v}}{x_5(k_2 x_3 - k_3 x_4)}. \quad (10)$$

Окончательное выражение для закона управления u_1 можно получить путем подстановки в (6) функции $v_1(x_4)$ (10) и ее частной производной $\partial v_1 / \partial x_4$. Параметрами настройки законов управления, влияющими на качество динамики процессов в замкнутой системе “объект-регулятор”, являются постоянные времени T_i , $i=1,\dots,3$. Условия асимптотической устойчивости имеют вид: $T_i > 0$, $i=1,\dots,3$.

Для проверки работоспособности синтезированного закона управления химическим реактором было проведено компьютерное моделирование замкнутой системы “объект-регулятор”. Исследовались такие свойства системы управления, как способность переключения (перехода) химического реактора с одного режима работы на другой (переход на новую производительность), инвариантность к возмущениям, ковариантность с задающим воздействием и асимптотическая устойчивость замкнутой системы.

Моделирование проводилось при следующих технологических и конструктивных параметрах объекта: $V=500$ (л); $x_1^{\alpha x}=19.74$ (моль/л); $x_2^{\alpha x}=10.93$ (моль/л); $v_1=1.5$ (л/мин); $v_2=3.5$ (л/мин); $v=5$ (л/мин); энергия активации $E_1=60300$ (Дж/моль); предэкспоненциальный множитель константы скорости $k_1 k_{10} = 109860$ (л/[моль·мин]); соотношения констант скоростей последовательных стадий $k_2/k_1=2$, $k_3/k_1=2.5$; заданное значение концентрации целевого компонента $\bar{x}_4=0.54$

(моль/л). Параметры настройки регуляторов: $T_1=20$, $T_2=50$, $T_3=50$.

На рис. 2-4 приведены примеры переходных процессов управления в замкнутой системе “объект-регулятор” при переходе с производительности $G=\bar{x}_4 \cdot v = 2.7$ (моль/мин) на производительность $\bar{G}=\bar{x}_4 \cdot \bar{v}=2.16$ (моль/мин), путем изменения нагрузки. На рис. 2, демонстрирующем изменение регулируемых переменных, также представлен вариант, когда процесс переключения осуществляется в ручном режиме.

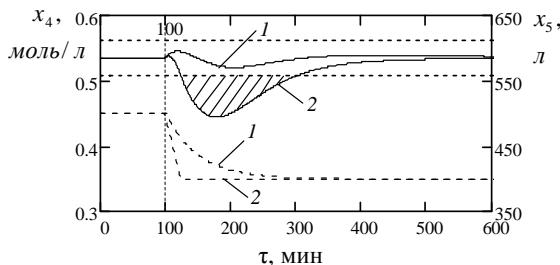


Рис. 2. Изменение регулируемой переменной x_4 (сплошная линия) и объема смеси в аппарате x_5 (пунктирная линия) при уменьшении нагрузки v на -20% (1 – система управления, 2 – ручной режим)

Fig. 2. Change of controlled variable x_4 (solid line) and mixture volume in apparatus x_5 (dashed line) for capacity v decrease by 20% (1 – control system, 2 – manual mode)

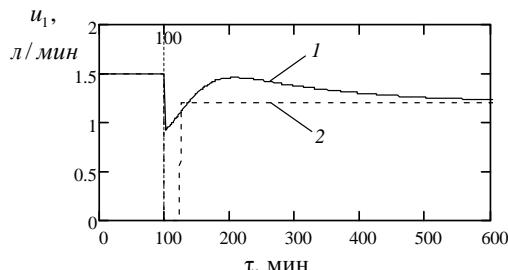


Рис. 3. Изменение управляющего воздействия $u_1=v_1$ при уменьшении нагрузки v на -20% (1 – система управления, 2 – ручной режим)

Fig. 3. Change of control action $u_1=v_1$ for capacity v decrease by 20% (1 – control system, 2 – manual mode)

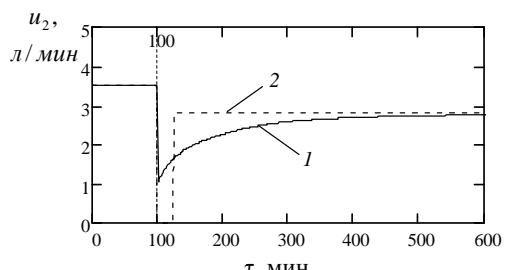


Рис. 4. Изменение управляющего воздействия $u_2=v_2$ при уменьшении нагрузки v на -20% (1 – система управления, 2 – ручной режим)

Fig. 4. Change of control action $u_2=v_2$ for capacity v decrease by 20% (1 – control system, 2 – manual mode)

Как видно из рис. 2, большим недостатком ручного способа перехода на новую производи-

тельность является большое перерегулирование по концентрации целевого компонента, что ведет к потере продукта.

Таким образом, методами СТУ решена задача аналитического синтеза закона управления химическим реактором при переходе с одной производительности на другую. Компьютерное моделирование замкнутой системы “объект – регулятор” подтвердило такие свойства синтезированной системы управления, как способность переключения химического реактора с одного режима работы на другой (переход на новую производительность), инвариантность к возмущениям, ковариантность с задающим воздействием и асимптотическая устойчивость. Данные обстоятельства делают СТУ весьма перспективной применительно к таким сложным, многосвязным и нелинейным объектам химической технологии, как химические реакторы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Островский Г.М., Волин Ю.М. Методы оптимизации химических реакторов. М.: Химия. 1976. 248 с.; Ostrovskiy G.M., Volin Yu.M. Optimization methods of chemical reactors. M.: Khimiya. 1976. 248 p. (in Russian).
2. Лабутин А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 1. С. 117-122; Labutin A.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N 1. P. 117-122 (in Russian).
3. Автоматическое управление в химической промышленности. / Под ред. Дудникова Е.Г. М.: Химия. 1987. 368 с.; Automatic control in chemical industry. / Ed. by Dudnikov E.G. M.: Khimiya. 1987. 368 p.
4. Кван Н.В., Семичевская Н.П. // Информатика и системы управления. 2011. № 4(30). С. 133-141; Kvan N.V., Semichevskaya N.P. // Informatika i sistemy upravleniya. 2011. V. 30. N 4. P. 133-141 (in Russian).
5. Алексеенков С.Г., Ткачёв С.Б. // Нелинейная динамика и управление: сборник статей. Вып. 3. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003. С. 179-190; Alekseenkov S.G., Tkachyov S.B. // Non-linear dynamics and controlling. Paper collection. M.: FIZMATLIT. 2003. N 3. P. 179-190 (in Russian).
6. Рей У. Методы управления технологическими процессами. М.: Мир. 1983. 368 с.; Ray Y. Control methods of technological processes. M.: Mir. 1983. 368 p. (in Russian).
7. Dostál P., Bakošová M., Bobál V. // Chemical Papers. 2004. V. 58. N 3. P. 184-190.
8. Kaur G., Kaur R. // International Journal of Computer Applications. 2012. V. 41. N 11. P. 36-39.
9. Kalhoodashti H.E. // International Journal of Computer Applications. 2011. V. 26. N 6. P. 34-38.
10. Колесников А.А. Синергетическая теория управления. М.: Энергоатомиздат. 1994. 344 с.; Kolesnikov A.A. Control synergetic theory. M.: Energoatomizdat. 1994. 344 p. (in Russian).
11. Красовский А.А. Синергетика и проблемы теории управления. / Под ред. А.А. Колесникова. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2004. С. 13-34; Krasovskiy A.A. Synergy and problems of control theory / Ed. by A.A. Kolesnikov. M.: FIZMATLIT. 2004. P. 13-34 (in Russian).

А.Н. Лабутин, М.А. Чешинский

ОПТИМИЗАЦИЯ ГАЗОЖИДКОСТНОГО ПРОЦЕССА ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: lan@isuct.ru, cheshinskii@mail.ru

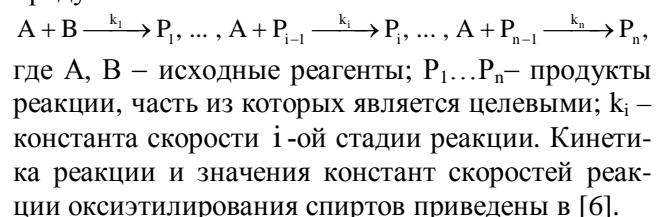
В данной работе поставлена и решена задача оптимизации газожидкостного процесса оксиэтилирования спиртов методами математического моделирования. Предложен алгоритм расчета, приведены результаты оптимизации.

Ключевые слова: реактор, абсорбер, целевой продукт, моделирование, оптимизация

Процессы оксиэтилирования спиртов, фенолов, гликолов лежат в основе производства многих промышленно-важных продуктов: поверхностно-активных веществ, охлаждающих и тормозных жидкостей [1,2]. В промышленности оксиэтилирование осуществляют в полупериодических реакторах барботажного типа, удельная производительность которых очень низкая (0,01 - 0,03 кг/(м³·с)) [3]. Авторы [4] и ряд зарубежных ученых предлагают проводить процесс в жидкофазном реакторе трубчатого типа, что позволяет на два порядка увеличить удельную производительность аппаратов. Оба способа обладают недостатками.

Низкая удельная производительность полупериодического процесса и высокая параметрическая чувствительность непрерывного реактора вытеснения обусловлены недостаточной удельной поверхностью теплосъема [4] и низкой скоростью отвода выделяющегося тепла процесса. Суммарный тепловой эффект составляет около 100 кДж/моль превращенного оксида этилена. При этом приблизительно 20 - 25% тепла выделяется при физическом растворении газообразного оксида этилена в реакционной массе [5].

Растворенный оксид этилена реагирует со спиртом с образованием ряда промежуточных продуктов



При проведении таких процессов стоит задача определения варианта аппаратурно-технологического оформления и режимных параметров, обеспечивающих получение заданного количества целевых продуктов в необходимом соотношении, устойчивую работу системы и отвечающих требованиям ресурсосбережения.

Учитывая изложенное, предлагается осуществлять непрерывный газожидкостной процесс оксиэтилирования в три стадии: первая стадия – физическая абсорбция оксида этилена спиртом или смесью, включающей продукты реакции; вторая – непосредственно химическое взаимодействие; третья – стадия разделения (рис. 1). В качестве целевых продуктов приняты продукты P₃ и P₄.

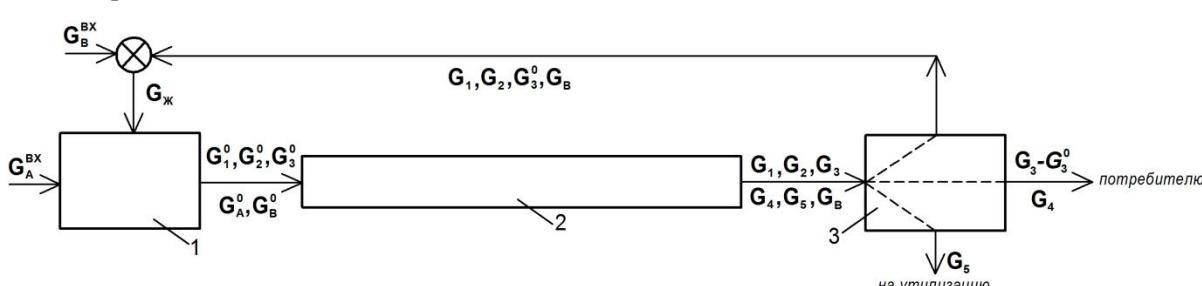


Рис. 1. Функционально-структурная схема газожидкостного процесса оксиэтилирования: 1 – стадия физической абсорбции; 2 – реакторная подсистема; 3 – стадия разделения

Fig. 1. Functional and structural diagram of the gas-liquid process of oxyethylation 1 - stage of physical absorption; 2 - reactor subsystem; 3 - separation step

На рис. 1 приняты следующие обозначения:
 $G_A^{BX} = G_A^0$ – массовый поток оксида этилена;
 $G_B^{BX} = G_B^0 + G_B$ – массовый поток спирта; $G_1^0 = G_1$ и

$G_2^0 = G_2$ – массовые потоки легких нецелевых продуктов P_1, P_2 ; $(G_3 - G_3^0), G_4$ – массовые потоки целевых продуктов P_3 и P_4 ; G_5 – массовый поток побочного

тяжелого продукта P_5 ; $G_{ж}$ – массовый поток жидкой фазы, поступающей на стадию абсорбции.

Газообразный оксид этилена подается на стадию абсорбции, где поглощается смесью исходного спирта и рециркулирующих продуктов реакции. Жидкофазная реакционная смесь поступает на вход реакторной подсистемы. Предполагается, что оксид этилена в реакторе полностью превращается в продукты. На вход стадии разделения подается смесь, содержащая целевые и побочные компоненты, а также непрореагировавший спирт. Непрореагировавший спирт, более легкие продукты, чем целевые и часть легкого целевого вещества возвращаются на стадию абсорбции. Побочные продукты поступают на утилизацию, а целевые – потребителю.

Выбор типа абсорбера определяется физико-химическими характеристиками системы газ-жидкость и требованиями к организации процесса: 1) газообразный оксид этилена хорошо растворим в спирте, причем подается в аппарат в чистом виде, без газа - носителя; 2) процесс сопровождается существенным тепловым эффектом; 3) ввиду потенциальной взрыво- и пожароопасности, а также с целью сбережения энергоресурсов, предполагается осуществлять полное поглощение подаваемого в аппарат оксида этилена. Анализ областей применения типовых массообменных аппаратов позволил сделать выбор в пользу полого распыливающего абсорбера (ПРА) [7,8].

Химическое взаимодействие предполагается осуществлять в трубчатом реакторе, работающем в изотермическом режиме. Относительно стадии разделения делается допущение о 100%-ой разделяющей способности, т.е. возможности выделения каждого компонента смеси в чистом виде.

В настоящей работе решается задача оптимального синтеза химико-технологической системы (ХТС), реализующей газожидкостной процесс оксиэтилирования спиртов. Содержательная формулировка выглядит следующим образом: необходимо определить значения режимно-технологических параметров (объем аппаратов, состав и величины материальных потоков на входе в аппараты, значения рециркуляционных потоков со стадии разделения), обеспечивающих экстремум некоторого критерия оптимальности и выполнение ограничений в форме заданного соотношения целевых компонентов на выходе системы при заданной производительности по ним.

В работах [9,10,11] решалась подобная задача при рассмотрении жидкофазного процесса оксиэтилирования. В качестве целевых веществ

выступали первые продукты реакции P_1 и P_2 , рассматривался рецикл только компонента P_1 [9].

Для выбранных целевых продуктов реакции P_3 и P_4 задано соотношение их массовых потоков на выходе системы $\beta_{\text{цА}} = [(G_3 - G_3^0)/G_4]_{\text{цА}}$. Так как скорости стадий реакции имеют одинаковый порядок по концентрации оксида этилена, состав продуктов на выходе реактора зависит только от конверсии спирта, начальных концентраций рециркулирующих продуктов, в том числе продукта P_3 . Исходя из этого, в качестве критерия оптимальности предлагается использовать величину выхода целевых компонентов на 1 кг поданного спирта с учетом рецикла продукта P_3 за вычетом выхода побочного тяжелого продукта P_5 :

$$R = (G_3 - G_3^0 + G_4)/G_B^0 - G_5/G_B^0. \quad (1)$$

Основной функцией и задачей стадии физической абсорбции оксида этилена является подготовка реакционной смеси такого состава, чтобы обеспечить в реакторе необходимую величину конверсии спирта. В предположении, что путем выбора конструктивных и технологических параметров абсорбера эта задача решена, максимизацию критерия эффективности (1) предлагается осуществлять путем подбора состава реакционной смеси на входе в реактор и его размеров при следующих ограничениях.

Ограничение на соотношение целевых компонентов:

$$\varphi_1 = [(G_3 - G_3^0)/G_4 - \beta_{\text{цА}}]^2 = 0. \quad (2)$$

Ограничения, отражающие требования ресурсосбережения:

$$\varphi_2 = G_1^0 - G_1 = 0, \quad (3)$$

$$\varphi_3 = G_2^0 - G_2 = 0.$$

Ограничения, связанные с потенциальной взрыво- и пожароопасностью:

$$\varphi_4 = |G_A - \delta_A| = 0, \quad (4)$$

где δ_A – малая величина, G_A – массовый расход оксида этилена на выходе реактора.

С учетом ограничений (2), (3), (4) состав реакционной смеси на входе в реактор определяется соотношением:

$$\varphi_5 = 1 - x_A^0 - x_B^0 - x_1^0 - x_2^0 - x_3^0 = 0, \quad (5)$$

где $x_A^0, x_B^0, x_1^0, x_2^0, x_3^0$ – мольные доли оксида этилена, спирта и рециркулирующих продуктов реакции P_1, P_2, P_3 .

Решение задачи оптимального синтеза рассматриваемой ХТС предполагает наличие математического описания реактора, полого распыливающего абсорбера и общего алгоритма моделирования системы.

Математическое описание процесса оксиэтилирования включает в себя математическое описание полого распыливающего абсорбера (ПРА) и математическое описание трубчатого изотермического реактора. Предполагается, что распыливающее устройство способно обеспечить монодисперсный состав жидкой фазы и ее равномерное распределение по сечению аппарата. В качестве условного диаметра капли, который часто рассматривают как эквивалент действительного полидисперсного состава, используется так называемый зауторовский диаметр d_{32} [12]. Необходимо отметить, что при объемной концентрации дисперской фазы менее 18% коэффициенты массоотдачи для единичной капли и стесненного потока совпадают в пределах ошибки эксперимента [13].

Математическое описание взаимодействия жидкой капли с газовой фазой включает уравнения сохранения количества движения, массы и тепловой энергии. Выражением закона сохранения массы является уравнение материального баланса по поглощаемому компоненту для капли, а также уравнение общего материального баланса капли. При записи уравнений движения из всех сил, действующих на каплю (сила Архимеда, Магнуса, Бассэ – Буссинеска и др.), будем учитывать только наиболее значительные по величине – силу тяжести и силу вязкого трения. Поскольку плотность и вязкость капельной жидкости и сплошной фазы различаются на порядок, будем пренебречь деформацией капли, а также циркуляцией жидкости в капле. С учетом требований к организации процесса физической абсорбции, предполагается осуществлять распределенную по высоте аппарата подачу газовой фазы, причем ровно столько в каждую точку, сколько его поглощается капельной жидкостью, концентрация которой по сечению аппарата принимается постоянной. При выводе уравнений считаем, что определенный объем газа движется вместе с частицей по всему объему аппарата, т.е. мы предполагаем, что около капли существует некоторое газовое облако. Полная энергия капли, движущейся в пространстве, складывается из внешней механической энергии и внутренней. Механической энергией пренебрегаем.

$$\begin{aligned}\frac{dV_0}{d\tau} &= -\frac{1}{m} \cdot \left[F_{C0} + V_0 \cdot \frac{dm}{d\tau} \right], \\ \frac{dV_0}{d\tau} &= \frac{1}{m} \cdot \left[m \cdot g - F_{CY} - V_0 \cdot \frac{dm}{d\tau} \right], \\ \frac{dX}{d\tau} &= V_0,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{dY}{d\tau} &= V_0, \\ \frac{dx}{d\tau} &= (1-x) \cdot \frac{6 \cdot \beta}{d} \cdot (x^* - x), \\ \frac{dm}{d\tau} &= \frac{\sum_i N_i \cdot M_{i,Y} \cdot 6 \cdot \beta \cdot (x^* - x)}{(1-x) \cdot d}, \\ \frac{dT}{d\tau} &= \frac{6 \cdot \beta}{d \cdot M_{N1}} \cdot (x^* - x) \cdot (\Delta H + M_{i,Y} \cdot C_{p,i,Y} \cdot T_{i,Y}) - \\ &\quad - \alpha \cdot \pi \cdot d^2 \cdot (T - T_{i,Y}) \cdot \frac{1}{m \cdot Cp} - b \\ \frac{dT_{i,Y}}{d\tau} &= \frac{1}{m_{i,Y}} \cdot N_i \cdot \beta \cdot \frac{6}{d} \cdot (x^* - x) \cdot M_{i,Y} \cdot (T_{i,Y}^{Bx} - Q_{i,Y}) + \\ &\quad + \frac{1}{m_{i,Y} \cdot Cp_{i,Y}} \cdot \alpha \cdot \pi \cdot d^2 \cdot (T - T_{i,Y}) \\ b &= \frac{T}{m} \cdot \frac{dm}{d\tau} - \frac{T}{Cp} \cdot \frac{dCp}{d\tau}.\end{aligned}\tag{6}$$

Приняты следующие обозначения: τ – время полета, с; m – масса капли, кг; X, Y – горизонтальная и вертикальная координата, м; V_X, V_Y – проекции скорости капли на координатные оси, м/с; F_{Cx}, F_{Cy} – проекции силы сопротивления на координатные оси, Н; x – концентрация поглощаемого компонента в капле кмоль/кмоль смеси; x^* – равновесная концентрация поглощаемого компонента в капле кмоль/кмоль смеси; β – коэффициент массопередачи, м/с; α – коэффициент теплопередачи, кДж/(м²·с·К); ρ_{o2} – плотность газовой фазы, кг/м³; $C_{p,o2}$ – удельная теплоемкость газовой фазы, кДж/(кг·К); Cp – удельная теплоемкость жидкой фазы, кДж/(кг·К); d – диаметр капли, м; T – температура капли, К; T_{o2} – температура газовой фазы, К; g – ускорение свободного падения, м/с²; ΔH – тепловой эффект растворения, кДж/кмоль; N_i – количество кмолов i -го жидкого компонента в капле, кмоль; N_{CM} – суммарное количество кмолов спирта, продуктов реакции и окиси этилена в капле, кмоль смеси; m_{o2} – масса газового облака, приходящаяся на единичную каплю жидкости, кг; M_{o2} – молекулярная масса окиси этилена, кг/моль; M_{CM} – молекулярная масса смеси, кг/моль; T_{o2}^{Bx} – температура свежей окиси этилена, К.

Сила сопротивления определяется по следующей зависимости [13]:

$$F_C = \frac{1}{8} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \rho_{i,Y} \cdot C \cdot |\bar{V}_{i,0f}| \cdot \bar{V}_{i,0f},$$

где C – коэффициент аэродинамического сопротивления среды; \bar{V}_{0f} – вектор относительной

скорости капли, м/с .

Начальные условия для решения системы уравнений (1) запишем в виде:

$$V_x(\tau = 0) = V^0 \cdot \cos(\gamma), \quad V_y(\tau = 0) = -V^0 \cdot \sin(\gamma),$$

$$X(\tau = 0) = X^0, \quad Y(\tau = 0) = Y^0,$$

$$x(\tau = 0) = x^0, \quad m(\tau = 0) = m^0,$$

$$T(\tau = 0) = T^0, \quad T_{\dot{Y}}(\tau = 0) = T_{\dot{Y}}^0,$$

где γ – угол между вектором скорости капли и горизонтальной осью; V^0 – начальная скорость капли, м/с .

Математическое описание трубчатого изотермического реактора включает в себя уравнения материального баланса по компонентам; уравнение, учитывающее изменение плотности реакционной смеси по длине аппарата.

$$\frac{dy_i}{dz} = \frac{S \cdot \rho \cdot R_i}{G} - \frac{y_i}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dz}, \quad (7)$$

$$\frac{d\rho}{dz} = \sum_{i=1}^n M_i \cdot \frac{dy_i}{dz},$$

где Z – пространственная координата, направленная вдоль оси аппарата (длина аппарата), м; S – сечение аппарата, m^2 ; y_i – концентрация i -го компонента реакционной смеси, кмоль/ m^3 ; ρ – плотность реакционной смеси, кг/ m^3 ; G – массовый расход реакционной смеси на входе в реактор, кг/с ; R_i – скорость реакции по i -му компоненту, кмоль/($m^3 \cdot c$); M_i – молярная масса i -го компонента реакционной смеси, кг/моль; n – количество компонентов в реакционной смеси.

Начальные условия для решения системы уравнений (2) запишем в виде: $y_i(z = 0) = y_i^0$; $\rho(z = 0) = \rho^0$.

Исходя из функциональной схемы процесса (рис. 1), постановки задачи оптимального синтеза и структуры математических моделей основных стадий (6), (7), общий алгоритм решения задачи можно представить следующим образом.

Для заданной производительности по смеси целевых веществ ориентировочно задается нагрузка по спирту на реактор G_B^0 , а также требуемое соотношение целевых веществ на выходе системы и температура в реакторе. Далее реализуется процедура определения состава входной смеси реактора (5) и его объема с учетом ограничений (2), (3), (4), доставляющих максимум критерию (1). Состав смеси на входе в реактор определяется величинами рециркулирующих пото-

ков, нагрузкой на реактор по спирту G_B^0 и величиной варьируемого массового потока окиси этилена $G_A^0 = G_A^{BX}$. Процедура носит итерационный характер с целью определения величин рециркулирующих потоков. На каждой итерации решается система уравнений модели реактора (7). Если заданная нагрузка по спирту G_B^0 не обеспечивает необходимую производительность по целевым продуктам, то она корректируется. Результаты моделирования и оптимизации реактора позволяют вычислить нагрузку на абсорбер по жидкой фазе G_J , состоящей из исходного спирта и рециркулирующих потоков, нагрузку по газовой фазе $G_A^0 = G_A^{BX}$ и требуемый состав жидкой фазы на выходе абсорбера. Задача моделирования абсорбера заключается в определении размеров аппарата, обеспечивающих требуемый состав жидкой фазы на выходе при заданной нагрузке по жидкой фазе.

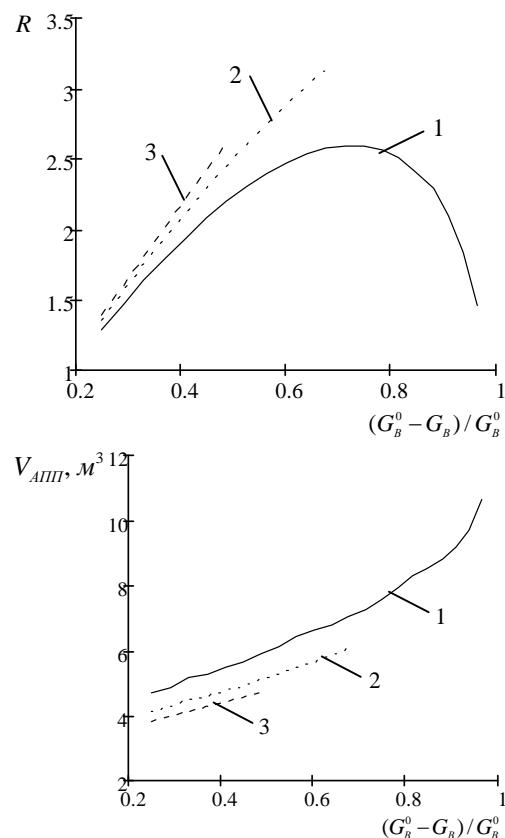


Рис. 2. Зависимость критерия оптимальности и объема реактора от конверсии спирта: 1 – $\beta_{\text{зад}} = 1$; 2 – $\beta_{\text{зад}} = 2$; 3 – $\beta_{\text{зад}} = 3$
Fig. 2. Dependence of optimality criterion and volume of reactor on the alcohol conversion: 1 – $\beta_{\text{зад}} = 1$; 2 – $\beta_{\text{зад}} = 2$; 3 – $\beta_{\text{зад}} = 3$

В результате моделирования и оптимизации реактора исследована зависимость критерия оптимальности и объема реактора от степени пре-

вращения спирта для различных значений $\beta_{\text{ЗАД}}$ при $G_B^0 = 500$ кг/ч и температуре в реакторе 373 К (рис. 2). Из рисунка можно найти оптимальную конверсию спирта и требуемый объем реактора. На рис. 3 представлена зависимость диаметра и высоты абсорбера от необходимой мольной доли оксида этилена в жидкой фазе при $\beta_{\text{ЗАД}}=1$, $G_{\text{ж}} = 3087$ кг/ч, $\gamma = 55$. Зная необходимую мольную долю оксида этилена можно определить требуемые габариты абсорбера.

Пример результатов оптимизации реакторного узла при заданной производительности по целевым продуктам 2000 кг/ч для различного соотношения целевых продуктов на выходе приведены в таблице.

Таким образом, в работе была поставлена и решена задача оптимального синтеза процесса газожидкостного оксиэтилирования спиртов для получения в заданном соотношении и с заданной производительностью промежуточных целевых продуктов на примере продуктов P_3 и P_4 . Результаты моделирования и оптимизации ХТС позволяют определить требуемую нагрузку

по окиси этилена и спирту на схему, нагрузку по жидкой фазе на стадию абсорбции, величины рециркулирующих потоков веществ, требуемые габариты абсорбера и реактора, а также состав веществ на входе в реактор.

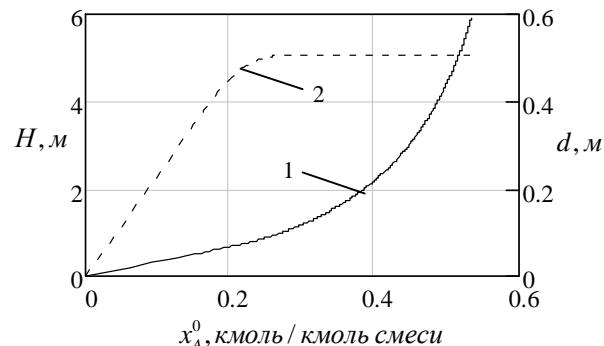


Рис. 3. Зависимость диаметра и высоты абсорбера от мольной доли оксида этилена в жидкой фазе: 1 – высота абсорбера; 2 – диаметр абсорбера

Fig. 3. Dependence of diameter and height of the absorber on the mole fraction of ethylene oxide in the liquid phase: 1 – height of absorber; 2 – diameter of absorber

Таблица

Результаты оптимизации реакторного узла
Table. Results of optimization of the reactor unit

Направление потока	Потоки веществ, кг/ч							Объем реактора $V_{\text{АПП}}, \text{м}^3$	R	$\beta_{\text{ЗАД}}$
	G_A	G_A	G_1	G_2	G_3	G_4	G_5			
на входе	2086	580	964	1787	727	0	0	8.5	2.591	1.0
на выходе	0	168	964	1787	1727	1000	498			
на входе	1875	552	903	1682	46	0	0	6.75	3.125	2.0
на выходе	0	155	903	1682	1379	666	273			
на входе	1733	722	1557	2727	90	0	0	7	2.605	3.0
на выходе	0	337	1557	2728	1590	500	117			

ЛИТЕРАТУРА

- Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия. 1982. 66 с.;
Schoenfeld N. Surface-active substances on the base of ethylene oxide. M.: Khimiya. 1982. 66 p. (in Russian).
 - Дымент О.И., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные оксида этилена и пропиленена. М.: Химия. 1976. 310 с.;
Dyment O.N., Kazanskiy K.S., Miroshnikov A.M. Glycols and other ethylene oxide and propylene oxide derivatives. M.: Khimiya. 1976. 310 p. (in Russian).
 - Швец В.Ф., Макаров М.Г., Недбайлюк Б.Е., Сучков Ю.П., Романчук С.В. // Тез. докл. Всесоюзная конференция "Химреактор - 9". Гродно. 1986. Ч. II. С. 60-65;
Shvets V.F., Makarov M.G., Nedbailyuk B.E., Suchkov Yu. P., Romanchuk S.V. // Proceedings of All-Russian Conference "Khimreactor-9". Grodno. 1986. V. II. P. 60-65 (in Russian).
 - Швец В.Ф., Макаров М.Г., Сучков Ю.П., Кустов А.В., Козловский И.А. // Сб. научн. тр. Научные исследова-
- ния высшей школы в области химии и химических продуктов. М. 2001. Вып. 179. С. 52-58;
- Shvets V.F., Makarov M.G., Suchkov Yu.P., Kustov A.V., Kozlovskiy I.A.* // Collection of Scien. Works. Nauchnye issledovaniya vysshey shkoly v oblasti khimii i khimicheskikh productov. M. 2001. V. 179. P. 52-58 (in Russian).
- Зимаков П.В. Оксись этилена. М.: Химия. 1967. 320 с.;
Zimakov P.V. Ethylene oxide. M.: Khimiya. 1967. 320 p. (in Russian).
 - Швец В.Ф., Цивинский Д.Н. // Кинетика и катализ. Т. XII. Вып. 5. 1981. С. 1192-1199;
Shvets V.F., Tsivinskiy D.N. // Kinetika i kataliz. 1981. V. 12. N 5. P. 1192-1199 (in Russian).
 - Рамм В.М. Абсорбция газов. М.: Химия. 1976. 655 с.;
Ramm V.M. Absorption of gases. M.: Khimiya. 1976. 655 p. (in Russian).
 - Соколов В.Н., Доманский И.В. Газожидкостные реакторы. Л.: Машиностроение. 1976. 214 с.;

- Sokolov V.N., Domanskiy I.V.** Gas-liquid reactors. L.: Mashinostroenie. 1976. 214 p. (in Russian).
9. **Рускол Н.В., Кернерман В.А., Емельянов В.И.** // Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Химреактор-9". Ч.II. Гродно. 1986. С. 20-25.;
 - Ruskol N.V., Kernerma V.A., Emelyanov V.I.** // Proceedings of All-Russian Conference "Khimreactor-9". Grodno. 1986. V. II. P. 20-25 (in Russian).
 10. **Гриневич П.В., Лабутин А.Н., Хализов Р.Л., Сучков М.Е., Грошев Г.Л.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 3. 1999. С. 134-140.;
 - Grinevich P.V., Labutin A.N., Khalizov R.L., Suchkov M.E., Groshev G.L.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N 3. P. 134-140 (in Russian).
 11. **Лабутин А.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 1. С. 117-122.;
 - Labutin A.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N 1. P. 117-122 (in Russian).
 12. **Чохонелидзе А.Н., Галустов В.С., Холпанов Л.П., Приходько В.П.** Справочник по распыливающим оросительным и каплеулавливающим устройствам. М.: Энергоатомиздат. 2002. 608 с.;
 - Chokhonelidze A.N., Galustov V.S., Kholpanov L.P., Prihodko V.P.** Reference-book on sprayer and drop catcher devices. M.: Energoatomizdat. 2002. 608 p. (in Russian).
 13. **Броунштейн Б.И., Щеголов В.В.** Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах. Л.: Химия. 1988. 335 с.;
 - Brounshtain B.I., Shchegolev V.V.** Hydrodynamics, mass and heat transfer in the column devices. L.: Khimiya. 1988. 355 p. (in Russian).

Кафедра технической кибернетики и автоматики

УДК 532.5

А.Б. Капранова, Ю.В. Никитина, А.Е. Лебедев, А.И. Зайцев

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОФИЛЯ КРИВОЛИНЕЙНОЙ ЛОПАСТИ ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСПЫЛИТЕЛЯ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: kap@yars.free.net, julia500005@mail.ru, x666@mail.ru, zaicevai@ystu.ru

Предложен метод оценки угловой характеристики лопасти центробежного устройства для распыливания жидкости при условии равномерного ее истечения из камеры. Расчет выполнен с учетом скольжения среды вдоль криволинейной лопасти и функциональной зависимости скорости ньютоновской вязкой жидкости на выходе из аппарата от его параметров в полярной системе координат.

Ключевые слова: центробежный распылитель, криволинейная лопасть, изотермическая ньютоновская вязкая жидкость, полярная система, параметры аппарата, коэффициент проскальзывания

Большинство аппаратов, предназначенных для диспергирования жидкой среды, относятся к дорогостоящему оборудованию с достаточно сложным конструктивным оформлением, в связи с чем наибольшее распространение получили гидравлические и механические распылители [1]. Однако при диспергировании вязких жидкостей предпочтение отдается аппаратам механического типа.

Технологическая задача, связанная с получением потока монодисперсных вязких капель, может иметь конструктивное решение при выборе такого профиля криволинейной лопасти центробежного распылителя, когда реализуется условие равномерного истечения жидкости из камеры аппарата по ее высоте. В этом случае расчет формы лопасти представляет собой отдельную инженерную задачу. В настоящей работе рассматривается

метод определения одного из наиболее важных конструктивных параметров для изгиба лопасти – угла наклона γ к дисковому основанию распылителя вязкой жидкостной среды.

Считается, что криволинейные лопасти высотой h (рис. 1), закреплены между двумя дисками (основанием и крышкой) радиусом R_0 и имеют рабочий объем центробежного устройства на число ячеек, равное числу лопастей. Заметим, что начальные точки креплений лопастей расположены радиально на расстоянии r_0 от оси вращения Oz камеры вблизи загрузочного окна (рис. 2) под углом γ к нижнему диску (рис. 1), а на ободе основания и крышки распылителя лопасти установлены вертикально к этим поверхностям верхнего и нижнего дисков.

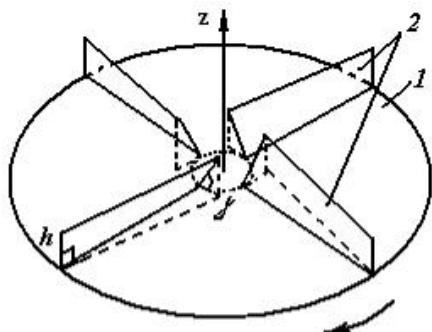


Рис. 1. Схема камеры центробежного распылителя вязкой жидкости: 1 – нижний диск; 2 – криволинейные лопасти
Fig. 1. The scheme of the chamber of the centrifugal sprayer for the viscous fluid: 1 – lower disk, 2 – curvilinear blades

Оценка искомого угла γ для профиля криволинейной лопасти проводится в зависимости от конструктивных и режимных параметров устройства, к которым относятся: r_0 , R_0 , h , а также N – число лопастей; ω – угловая скорость вращения камеры.

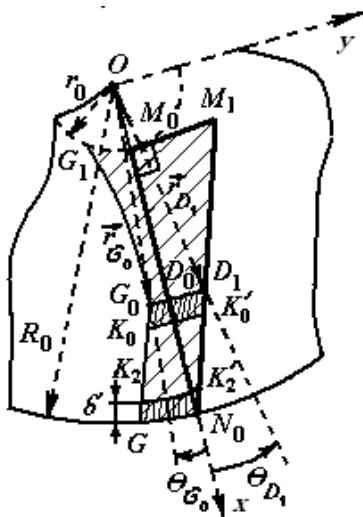


Рис. 2. Расчетная схема для течения вязкой жидкости вдоль криволинейной лопасти центробежного распылителя
Fig. 2. The calculation scheme of the viscous fluid flowing along the curvilinear blade of centrifugal sprayer

При вращении камеры распылителя для значений числа Рейнольдса в интервале $Re=(0,7-1,0)\cdot10^3$ рабочее вещество достаточно быстро прижимается к криволинейной лопасти (рис. 2, область $GG_0M_0D_0N_0$). Под действием инерционных эффектов неньютоновская вязкая жидкость в центробежном устройстве временно теряет жесткую структуру и может вести себя как ньютоновская с условным напряжением τ_s , равным разности ее напряжений – действительного и предельного. Присутствие скольжения жидкостной среды можно объяснить наличием ламинарного пограничного слоя с пониженной вязкостью в сравнении с

вязкостью в полном объеме жидкости [2]. Как показали опытные исследования указанного процесса диспергирования, существует некоторая область $GG_0D_1N_0$ для движения жидкостной среды вдоль криволинейной лопасти $M_0N_1N_0$, которая может считаться равномерным течением по всей высоте лопасти h . Причем толщина слоя жидкости $GG_0D_1N_0$ на данном характерном участке лопасти $D_0D_1N_0$ (рис. 2) много меньше толщины потока жидкости в области G_1M_1 для начала ее течения в камере распылителя вблизи загрузочного окна радиуса r_0 .

В связи с этим, предлагается рассчитать конструктивный параметр лопасти γ с помощью выражения Олройда [3] для объемного расхода V неньютоновской жидкости с напряжением сдвига τ_s при ее ламинарном установившемся течении из капилляра радиусом R в виде

$$\pi^{-1} R^{-3} V = \beta R^{-1} \tau_s + U, \quad (1)$$

где постоянная величина $U = \tau_s^{-3} \int_0^{\tau_s} \tau^2 \cdot dv_s(\tau, r) / dr d\tau$, вычисляемая с учетом скорости скольжения v_s среды вдоль стенки, при обозначении $\tau = rt_s / R$ не зависит от радиуса R и коэффициента проскальзывания β .

Выделяя для области $GG_0D_1N_0$ две зоны течения вязкой жидкости толщиной $\delta = R_0 \{2[1 - \cos(\theta_{G_0} - \theta_{D_1})]\}^{1/2}$ каждая – вблизи участков GN_0 и G_0D_1 (рис. 2) при $R_1 = 2^{-1/2}(r_{D_0} + \delta) \times \left[1 - \cos(\theta_{K_1} + \theta_{K_0})\right]^{1/2}$ и $R_2 = 2^{-1/2}(r_{D_0} + \delta)[1 - \cos(\theta_G)]^{1/2}$ определим расход среды при протекании через каждую из указанных зон – (1-ую) $GK_2K'_2N_0$ и (2-ую) $G_0D_1K'_1K_0$ соответственно

$$V_1 = h \Delta S_1 (\omega / \Delta \theta_1 + v(r_{D_0}, 0) / \delta), \quad (2)$$

$$V_2 = h \Delta S_2 (\omega / \Delta \theta_2 + v(r_{N_0}, 0) / \delta). \quad (3)$$

Здесь ΔS_1 и ΔS_2 – площади выделенных зон; $\Delta \theta_1 = |\theta_{GG_0}(r_{D_0} + \delta)| + \theta_{K'_1} - |\theta_{G_0}| - |\theta_{D_1}|$ и $\Delta \theta_2 = \theta_G - |\theta_{GG_0}(R_0 - \delta)| - \theta_{D_1N_0}(R_0 - \delta)$ – приращения окружных координат; $v_s(r_{D_0}, 0)$ и $v_s(r_{N_0}, 0)$ – скорости скольжения жидкости вдоль лопасти [3].

$$\Delta S_1 = \int_{r_{D_0}}^{r_{D_1} - \delta_1} r dr \int_{\theta_{GG_0}(r)}^{\theta_{D_1N_0}(r)} d\theta + 2^{-1} \left(\int_{R_0 - \delta_1}^{R_0} r dr \int_{\theta_{GG_0}(r)}^{\theta_{D_1N_0}(r)} d\theta + \int_{R_0 - \delta}^{R_0} r dr \int_{\theta_{GG_0}(r)}^{\theta_{D_1N_0}(r)} d\theta \right), \quad (4)$$

$$\Delta S_2 = \int_{R_0 - \delta}^{R_0} r dr \int_{\theta_{G_0K_2}(r)}^{\theta_{N_0K'_2}(r)} d\theta, \quad (5)$$

$$\delta_1 = \delta \left(\frac{1 - \cos(\theta_{D_1 N_0}(r_{D_0}) - \theta_{D_1})}{1 - \cos(\theta_{D_1 N_0}(r_{D_0}) - \theta_{K'_1})} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Приближенный расчет перечисленных геометрических величин с учетом уравнений прямых GG_0 ; D_1N_0 ; GK_2 ; $N_0K'_2$ в полярной системе координат позволяет определить следующие функциональные зависимости от конструктивных параметров центробежного распылителя:

$$\Delta S_1 = g_6 \cdot \theta_{D_1}^3;$$

$$\Delta S_2 = g_7 \cdot \theta_{D_1}^2;$$

$$\Delta \theta_1 = g_8 \cdot \operatorname{ctg} \gamma + (g_9 \cdot \operatorname{ctg} \gamma - 1) \theta_{D_1} - g_1 \theta_{D_1}^2;$$

$$\Delta \theta_2 = (1 + g_2 + g_3 \cdot \operatorname{ctg} \gamma) \theta_{D_1} - \theta_{G_0};$$

$$R_1 = 2^{-1} [r_{D_0} + R_0 (\theta_{D_1} - \theta_{G_0})] \cdot q;$$

$$q = g_8 \cdot \operatorname{ctg} \gamma + (g_9 \theta_{D_1} \cdot \operatorname{ctg} \gamma - g_1) \theta_{D_1};$$

$$R_2 = 2^{-1} R_0 (\theta_{D_1} - \theta_{G_0}); \delta = R_0 (\theta_{D_1} - \theta_{G_0});$$

$$\delta_1 = \delta (1 + \delta r_{D_0}^{-1}) (r_{D_1} - r_{D_0}) [(r_{D_1} - r_{D_0} - \delta)^{-1}].$$

В данные выражения входят приближенные значения: $r_{D_1} = (r_0 + 2R_0)/3$; $r_{D_0} = (2/3)(R_0 - r_0)$;

$\theta_{D_1} = r_{D_0}^{-1} (r_{D_1}^2 - r_{D_0}^2)^{1/2}$, а также функции

$g_i = g_i(r_0, R_0, h)$; $i = 1, \dots, 9$ от геометрических параметров аппарата.

Заметим, что величина угла θ_{G_0} вычисляется согласно формуле

$$\theta_{G_0} = (2/3)\omega K^{-1} \ln \left| \frac{v^2 + 8\omega^2 R_0^4}{4(v^2 + 2\omega^2 R_0^4)} \right|, \quad (7)$$

найденной с помощью выражений для линий тока течения жидкости, полученных интегрированием функции для радиальной скорости v_r по времени при введении коэффициента $K = vR_0^{-2}(1 - 4\omega^2 v^{-2} R_0^4)$, когда

$$\begin{aligned} v_r(r_s, 0) = & 16^{-1} \omega^{-2} r_s^{-3} (v^2 K + 4\omega^2 r_s^2 + \\ & + \{v^2 [v^2 K^2 + 8\omega^2 r_s^4 (4\omega^2 r_s^2 + K^2)] + \\ & + 16\omega^4 r_s^8 (8\omega^2 + K^2)\})^{1/2} \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь кинематический коэффициент условной вязкости описываемой жидкости ($\nu = \mu/\rho$) есть отношение условной вязкости жидкости μ при постоянной температуре t к ее плотности ρ .

Значения напряжений сдвига $\tau_s(R_1)$ и $\tau_s(R_2)$, входящих в выражение (1), для выделенных зон вблизи участков GN_0 и G_0D_1 ; (рис. 2) рассчитываются согласно уравнениям движения вязкой жидкости в полярных координатах

$$\tau_s(r_s) = 2\mu\omega\nu^{-1}r_s(r_s[\omega^2 r_s[v_r(r_s)]^{-1} + K] - v_r(r_s)) \quad (9)$$

Показатели коэффициентов проскальзыва-

ния $\beta_1 = \beta(r_{D_0})$ и $\beta_2 = \beta(r_{N_0})$ для двух описанных зон GN_0 и G_0D_1 определяются по формуле

$$\beta = \frac{r_s v_r(r_s, 0) [2r_s v_r(r_s, 0) - \nu]}{2\mu r_s \{[\omega^2 + Kv_r(r_s, 0)] - [v_r(r_s, 0)]^2\}} \quad (10)$$

Используя формулу для окружной координаты θ_{D_1} точки D_1 , вычисляется следующее значение 0-го приближения для угла наклона лопасти

$$\operatorname{tg} \gamma_0 = 3hr_{D_0} (r_0 + 2R_0) [(r_0 + 2R_0)^2 - 9r_{D_0}^2]^{-1/2}.$$

Таким образом, уравнение для поиска искомого параметра γ , как следствие разности выражений Олройда (1), записанных для указанных областей течения жидкостной среды, имеет вид алгебраического уравнения 4-го порядка, которое согласно $f_0 = \operatorname{ctg} \gamma_0$ может быть представлено в линейной форме относительно γ

$$\gamma = \operatorname{arctg} [a_4^{-1} (a_0 f_0^{-3} + a_1 f_0^{-2} + a_2 f_0^{-1} + a_3)] \quad (11)$$

Здесь входящие в выражение (11) коэффициенты $a_j = a_j(r_0, R_0, h, \omega)$; $j = 1, \dots, 4$ зависят от конструктивных параметров аппарата.

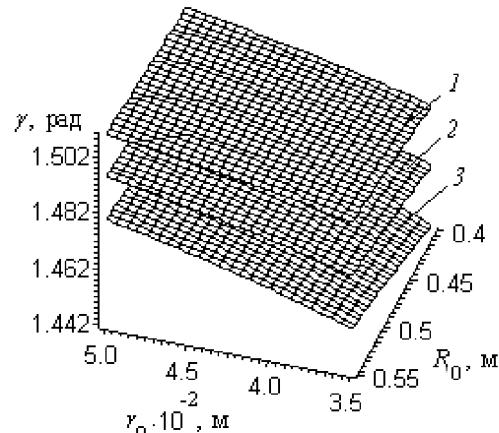


Рис. 3. Результаты моделирования для функции $y(r_0, R_0, h, \omega)$ при движении воды в камере центробежного распылителя с криволинейными лопатками в зависимости от его параметров: $h = 4,0 \cdot 10^{-2}$ м; 1 – $n_1 = 1,20 \cdot 10^3$ об/мин; 2 – $n_2 = 1,25 \cdot 10^3$ об/мин; 3 – $n_3 = 1,30 \cdot 10^3$ об/мин

Fig. 3. The model results for the function $y(r_0, R_0, h, \omega)$ at the water movement in the chamber of centrifugal sprayer with the curvilinear blades as a function of sprayer parameters: $h = 4.0 \cdot 10^{-2}$ м; 1 – $n_1 = 1.20 \cdot 10^3$ rpm; 2 – $n_2 = 1.25 \cdot 10^3$ rpm; 3 – $n_3 = 1.30 \cdot 10^3$ rpm

Значения $r_D = 3,00 \cdot 10^{-1}$ м, $\beta(r_{D_0}) = 3,59 \cdot 10^{-8}$ м²·Па·с⁻¹ и $\beta(r_{N_0}) = 7,56 \cdot 10^{-9}$ м²·Па·с⁻¹ получены 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 $n_2 = 1,25 \cdot 10^3$ 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; $\gamma = 85^\circ$. Графики соответствующих поверхностей для функции $y(r_0, R_0, h, \omega)$ пред-

ставлены на рис. 3 и получены 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. Необходимо отметить удовлетворительное согласие представленных данных для расчетных значений угла наклона лопасти $\gamma=(84,58-86,37)^\circ$ для $n=(1,2-1,3)\cdot 10^3$ об/мин и результатов экспериментов, соответствующими параметрами устройства $\gamma=80^\circ$; $n_1=1,2\cdot 10^3$ об/мин при следующих общих характеристиках: $r_0=4,0\cdot 10^{-2}$ м; $R_0=5,0\cdot 10^{-1}$ м; $h=4,0\cdot 10^{-2}$ м. Заметим, что подъем жидкостной среды по криволинейной лопасти происходит слишком быстро, и не достигает ее конца, если происходит уменьшение значений углового параметра криволинейной лопасти γ на величину в пределах $(10-15)^\circ$. Выражения (8)-(11) могут быть использованы при фор-

мировании инженерной методики расчета центробежного измельчителя с криволинейными лопастями.

ЛИТЕРАТУРА

- Пажи Д.Г., Галустов В.С. Основы техники распыливания жидкостей. М.: Химия. 1984. 256 с.;
Pazhi D.G., Galustov V.S. Foundations of liquid spraying technique. M.: Khimiya. 1984. 256 p. (in Russian).
- Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука. 1973. 848 с.;
Loiotsyanskiy L.G. Mechanics of fluid and gas. M.: Nauka. 1973. 848 p. (in Russian).
- Капранова А.Б., Зайцев А.И., Кузьмин И.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 4. С. 107-108;
Kapranova A.B., Zaiytsev A.I., Kuzmin I.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 4. P. 107-108 (in Russian).

Кафедра теоретической механики

УДК 532.5

А.Б. Капранова, Ю.В. Никитина, А.Е. Лебедев

СПОСОБ ОЦЕНКИ СКОРОСТИ «СРЫВА» ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ ВЫХОДЕ ИЗ КАМЕРЫ ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСПЫЛИТЕЛЯ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: kap@yars.free.net, julia500005@mail.ru, xe666@mail.ru

На основе модели движения ньютоновской вязкой жидкости вдоль криволинейной лопасти при условии равномерного ее истечения из камеры центробежного распылителя предложен метод поиска скорости «срыва» жидкостной среды в полярной системе координат. Данный способ может быть использован при проектировании профиля лопасти центробежного аппарата для диспергирования жидкости.

Ключевые слова: центробежный распылитель, криволинейная лопасть, изотермическая ньютоновская вязкая жидкость, модель движения, полярная система, параметры аппарата

Многообразие распылителей жидкости объясняется реализацией того или иного способа диспергирования жидкой среды, выбор которого зависит от требований к качеству, дисперсности готового продукта и экономичности проводимой операции [1]. Механические распылители зарекомендовали себя как достаточно надежные при диспергировании вязких жидкостных сред.

При этом возникает проблема получения монодисперсных капель, которая может быть решена с помощью формирования равномерно распределенного удельного потока жидкости, например, при «срыве» с криволинейных лопастей центробежно-ударного устройства. В этом случае расчет формы лопасти представляет собой отдельную инженерную задачу, связанную с оцен-

кой скорости «срыва» жидкостной среды с указанной лопасти при выходе из камеры распылителя. В настоящей работе предложен метод определения данной скорости равномерного потока жидкости в зависимости от параметров аппарата.

Центробежно-ударный распылитель вязкой жидкости представляет собой два диска (верхний и нижний) с центрами на общей оси вращения (рис. 1), между которыми установлены криволинейные лопасти высотой h с радиальным закреплением и углом наклона γ к нижнему диску (рис. 2). Описанные лопасти M_0MNN_0 – границы разделения для внутренних ячеек центробежного устройства и требуют дополнительного исследования профиля в отличие от лопастей в работе [2].

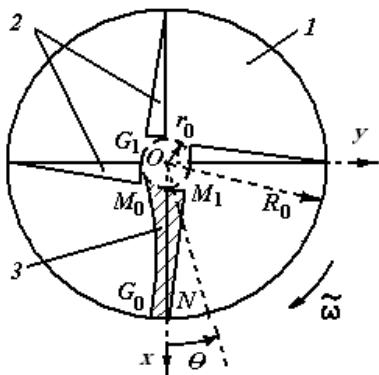


Рис. 1. Схема камеры центробежного распылителя вязкой жидкости в проекции на плоскость дискового основания: 1 – нижний диск; 2 – проекции криволинейных лопастей; 3 – поток жидкости

Fig. 1. The scheme of chamber of the centrifugal sprayer of viscous liquid in the projection on the disk base plane: 1 – lower disk; 2 – projection of the curvilinear blades; 3 – the fluid flow

Основными конструктивными параметрами центробежного распылителя вязкой жидкости (рис. 2) являются: R_0 – радиус дискового основания; r_0 – расстояние от оси вращения Oz камеры центробежного устройства до точки закрепления лопасти на его нижнем диске; h – высота лопасти, как расстояние между верхним и нижним дисками аппарата; γ – угол наклона лопатки M_0MNN_0 к дисковому основанию; N – число лопастей. Режимный параметр распылителя – угловая скорость вращения его камеры ω .

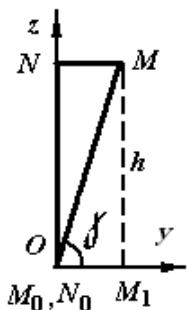


Рис. 2. Расчетная схема профиля лопасти M_0MNN_0 центробежного распылителя вязкой жидкости

Fig. 2. The calculation scheme of the blade profile M_0MNN_0 of the centrifugal sprayer for the viscous liquid

Для оценки скорости жидкостной среды при выходе из камеры центробежного распылителя необходимо сформулировать условие равномерного «срыва» вязкой жидкости по высоте лопасти, когда число Рейнольдса изменяется в интервале $Re=(0,7-1,0)\cdot10^3$.

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). Описание движения

изотермической ньютоновской вязкой жидкости в системе (r, θ, z) построено на основе методов гидродинамики при использовании уравнений Стокса с учетом инерционных эффектов, реологического условия для несжимаемой среды с указанными свойствами, уравнения ее непрерывности [2].

В частности, при задании кинематического коэффициента вязкости $v=\mu/\rho$ как отношения вязкости жидкости μ при постоянной температуре t к ее плотности ρ , уравнения движения жидкостной среды в камере центробежного распылителя в поперечном его сечении имеют вид

$$v_r \partial v_r / \partial r = -(\omega^2 r + 2\omega v_\theta + vv_r r^2), \quad (1)$$

$$2\omega v_r + vv_\theta r^2 = 0. \quad (2)$$

Здесь v_r , v_θ – радиальная и окружная составляющие скорости потока рабочего вязкого вещества в полярных координатах (r, θ) .

Условиями равномерного истечения жидкости с поверхности лопасти могут служить следующие:

$$(\partial v_r / \partial r)_{r=R_0; \theta=0} = 0 \text{ и } (v_z)_{r=R_0; \theta=0} = 0,$$

или выражение

$$(v_r \partial v_r / \partial r + v_\theta \partial v_\theta / \partial r)_{r=R_0; \theta=0} = 0, \quad (3)$$

из которого можно рассчитать $v_r(R_0, 0)$ – радиальную скорость «срыва» жидкостной среды с криволинейной лопатки центробежного аппарата (рис. 1). При этом полная скорость «срыва» $v(R_0, 0)$ вычисляется с помощью значения ее окружной составляющей $v_\theta(R_0, 0)$, которая рассчитывается согласно уравнению (2)

$$v(R_0, 0) = \{[v_\theta(R_0, 0)]^2 + [v_r(R_0, 0)]^2\}^{1/2}. \quad (4)$$

После дифференцирования выражения (2) по радиальной координате справедливо соотношение

$$-\partial v_\theta / \partial r = 2\omega v^{-1} r (r \partial v_r / \partial r + 2v_r). \quad (5)$$

Подстановка в выражение (3) производной (5) и приближения уравнения (1) в следующей форме

$$\partial v_r / \partial r = -(\omega^2 r / v_r + K), \quad (6)$$

при введении коэффициента

$$K = vR_0^{-2}(1 - 4\omega^2 v^{-2} R_0^{-4}),$$

зависящего от параметров распылителя и вязких свойств среды, позволяет оценить радиальную скорость жидкостной среды на выходе из камеры

$$v_r(R_0, 0) = 16^{-1} \omega^{-2} R_0^{-3} (v^2 K + 4\omega^2 R_0^2 + \\ + \{v^2 [v^2 K^2 + 8\omega^2 R_0^4 (4\omega^2 R_0^2 + K^2)] + \\ + 16\omega^4 R_0^8 (8\omega^2 + K^2)\})^{1/2} \quad (7)$$

Учитывая, что на некотором участке DN криволинейной лопасти вблизи выхода жидкост-

ной среды реализуется равномерное ее течение по высоте камеры, и координата указанной точки D является функцией от всех конструктивных параметров распылителя $r_D=r_D(r_0, R_0, h, \gamma)$, при $\theta=0$ формула (7) может быть обобщена для $r=r_s$, $r_D \leq r_s \leq r_N$

$$v_r(r_s, 0) = 16^{-1} \omega^{-2} r_s^{-3} (v^2 K + 4\omega^2 r_s^2 + \\ + \{v^2 [v^2 K^2 + 8\omega^2 r_s^4 (4\omega^2 r_s^2 + K^2)] + \\ + 16\omega^4 r_s^8 (8\omega^2 + K^2)\}^{1/2}). \quad (8)$$

Следовательно, полная скорость $v(r_s, 0)$ течения жидкости, вычисляемая аналогично (4), представляет собой функцию от геометрических характеристик аппарата (r_0, R_0, h, γ) и его режимного параметра (ω). Предложенный способ оценки скорости «срыва» жидкости $v(R_0, 0)$ из (4) может быть проиллюстрирован на примере диспергирования воды в центробежно-ударном распылителе. Параметры установки: режимный $n=(1,2-1,3) \cdot 10^3$ об/мин; конструктивные: $r_0=(4,0-4,5) \cdot 10^{-2}$ м; $R_0=(4,5-5,5) \cdot 10^{-1}$ м; $h=4,0 \cdot 10^{-2}$ м; $\gamma=85^\circ$. Семейства поверхностей для скорости $v(R_0, 0)$ в виде $f(r_0, R_0, \omega)$, представленные на рис. 3, получены согласно выражению (4) при следующих входных данных. Физико-механические характеристики для рабочего вещества: $\rho=10^3$ кг/м³; $t=20^\circ\text{C}$; $\mu=1,005 \cdot 10^1$ кг/(м·с); $v=1,002 \cdot 10^{-2}$ м²/с. Представленные результаты для расчетных значений $v(R_0, 0)$ (рис. 3) удовлетворительно согласуются с результатами экспериментов, соответствующих параметрам устройства при $n_1=1,25 \cdot 10^3$ об/мин; $r_0=4,0 \cdot 10^{-2}$ м; $R_0=5,0 \cdot 10^{-1}$ м.

Как показали опытные исследования, значение угла γ для наклона лопатки M_0MNN_0 к дисковому основанию (рис. 1, 2) существенно влияет на подъем вязкой жидкости по криволинейной лопасти. Например, уменьшение значений γ в пределах $(10-15)^\circ$ приводит к тому, что жидкость

при движении вдоль участка, близкого к концу лопатки, распределяется в нижней части этой поверхности, не доходя до кромки лопатки, расположенной на высоте h . Таким образом, полученные выражения (4), (8) могут быть использованы при моделировании профиля криволинейной лопатки центробежного распылителя вязкой жидкости.

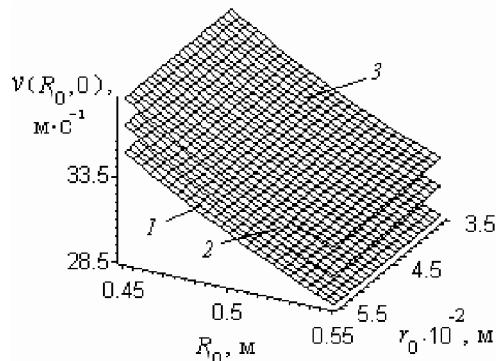


Рис. 3. Результаты моделирования скорости $v(R_0, 0)=f(r_0, R_0, \omega)$ при движении воды в камере центробежного распылителя с криволинейными лопатками в зависимости от его параметров: 1 – $n_1 = 1,20 \cdot 10^3$ об/мин; 2 – $n_2 = 1,25 \cdot 10^3$ об/мин; 3 – $n_3 = 1,30 \cdot 10^3$ об/мин

Fig. 3. The model results for the velocity $v(R_0, 0)=f(r_0, R_0, \omega)$ at the water movement in the chamber of the centrifugal sprayer with the curvilinear blades as a function of sprayer parameters: 1 - $n_1 = 1.20 \cdot 10^3$ rpm; 2 - $n_2 = 1.25 \cdot 10^3$ rpm; 3 - $n_3 = 1.30 \cdot 10^3$ rpm

ЛИТЕРАТУРА

- Пажи Д.Г., Галустов В.С. Основы техники распыливания жидкостей. М.: Химия. 1984. 256 с.;
Pazhi D.G., Galustov V.S. Foundations of liquid atomization technique. M.: Khimiya. 1984. 256 p. (in Russian).
- Капрanova А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 2008. Т. 51. Вып. 8. С. 59-60;
Kapranova A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 8. P. 59-60 (in Russian).
- Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука. 1973. 848 с.;
Loitsyanskiy L.G. Mechanics of fluid and gas. M.: Nauka, 1973. 848 p. (in Russian).

Кафедра теоретической механики

А.Е. Лебедев, А.И. Зайцев, А.Б. Капранова А.А. Петров

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА НЕОДНОРОДНОСТИ СМЕСИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РАЗРЕЖЕННЫХ ПОТОКОВ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: xeb66@mail.ru, zaicevai@ystu.ru, kap@yars.free.net, pa2311@gmail.com

На основе вероятностного подхода представлена методика вычисления коэффициента неоднородности смеси при взаимодействии дисперсных потоков сыпучих сред. Полученное выражение для коэффициента неоднородности может быть использовано для оценки качества смеси при смещивании материалов в разреженных состояниях.

Ключевые слова: процесс, смещение, поток, коэффициент неоднородности, концентрация

Процесс смещивания сыпучих материалов при наложении дисперсных потоков исходных компонентов является одним из наиболее эффективных и экономичных способов. Механизм данной операции переработки твердых дисперсных систем заключается в следующем. Первоначально описанные среды диспергируются одним или несколькими разбрасывающими устройствами. Затем образованные потоки поступают в приемник. Качество получаемой смеси определяется на основе вероятностного подхода – с оценкой параметров, характеризующих распределения числа частиц для каждого из смешируемых материалов, соответствующих образцу продукта, находящегося в плоскости приемника. Идеальным критерием однородности смеси считается совпадение параметров указанных распределений.

Однако практически большинство методов расчета коэффициента неоднородности смеси предназначены для других механизмов смещения [1], например, гравитационно-пересыпного действия. В связи с этим, применение известных критериев оценки качества смеси твердых дисперсных сред при их смещивании вышеописанным способом не позволяет учесть особенности структуры образованных потоков, их форму и взаимное расположение, что приводит к существенным погрешностям при расчете искомого коэффициента.

Для обеспечения необходимой степени однородности полученного сыпучего продукта, как результата смещивания разреженных потоков сыпучих материалов, был создан метод формирования соответствующего коэффициента, согласно разработанным математическим описаниям механизма формирования разреженных потоков сыпучих материалов [2, 3].

Рассмотрим процесс движения потоков смешируемых материалов, создаваемых щеточным устройством. Расчетная схема процесса смещивания представлена на рис. 1.

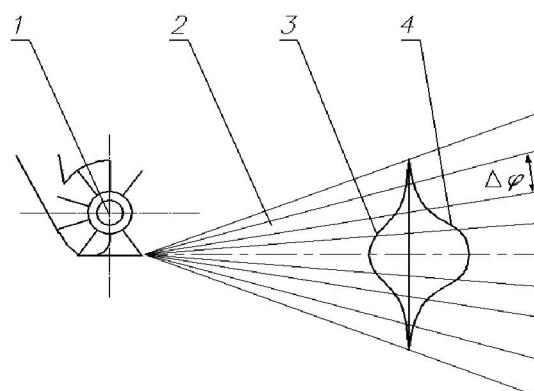


Рис. 1. Схема разбивки потока на угловые интервалы:
1 - распылитель, 2 - разреженные потоки, 3 и 4 - кривые распределения числа частиц смешируемых материалов по углам рассеивания

Fig. 1. Scheme of splitting the flow on angular intervals:
1 - sprayer, 2 - rarefied flows, 3 and 4 - distribution curves of particles of mixed materials on the scattering angles

Сыпучие среды, которые являются составляющими получаемой смеси, подаются в разбрасывающее устройство 1 и диспергируются с образованием разреженных потоков 2. Согласно опытным исследованиям, достигаемая ширина каждого факела смешируемых материалов при угловой скорости распылителя 1 равной 500 мин^{-1} обеспечивает движение частиц компонентов практически в отсутствие взаимных столкновений [3]. Данный факт позволяет считать, что смешируемые компоненты независимы друг от друга.

Необходимо отметить, что расчет параметров распределения числа твердых частиц диспергируемых материалов по углам рассеивания представлен в работе [2].

Разобъем разреженные потоки смешируемых компонентов на конечное множество одинаковых угловых интервалов шириной $\Delta\phi$.

При переходе от дискретного описания числа движущихся частиц в потоке по углам рас-

сеивания к непрерывному устремим ширину $\Delta\phi$ к нулю. Для расчета коэффициента неоднородности смеси предлагается следующая формула в приближении совпадения интервалов углов рассеивания различных компонентов, т.е при $\phi_i = \phi$ ($i=1,..,\xi$):

$$V_c = \frac{100}{\prod_{i=1}^{\xi} c_{0i}} [(\phi_{\max} - \phi_{\min})^{-\xi} \times \times \prod_{i=1}^{\xi} \int_{\phi_{\min}}^{\phi_{\max}} [(c_i(\phi) - c_{0i})^2 d\phi]^{0.5}. \quad (1)$$

Здесь $c_i(\phi)$ - значение концентрации i -го компонента в угловом диапазоне $d\phi$; ϕ_{\max} и ϕ_{\min} – максимальное и минимальное опытные значения углов рассеивания; c_{0i} – среднее значение массовой концентрации i -го компонента в пределах $d\phi$.

Зависимость концентрации i -го компонента от угловой характеристики задается выражением

$$c_i(\phi) = \frac{m_i f_i(\phi)}{\sum_{i=1}^{\xi} [m_i f_i(\phi)]}. \quad (2)$$

Здесь $f_i(\phi)$ – дифференциальная функция распределения числа частиц i -го материала по углу рассеивания, $\phi_i = \phi$ ($i=1,..,\xi$).

Считаем, что смешиваемые материалы состоят из W -фракций с номером $\delta=1,..,W$.

Тогда масса частиц δ -й фракции i -го компонента равна

$$m_{\delta i} = N_{\delta i} m'_{\delta i}, \quad (3)$$

где $N_{\delta i}$ – число частиц δ -й фракции i -го компонента, $m'_{\delta i}$ - средняя масса частицы δ -й фракции i -го компонента.

Масса $m'_{\delta i}$ связана с соответствующим объемом V'_i с помощью соотношения

$$m'_{\delta i} = V'_i \rho_i = \pi \bar{D}_{\delta i}^3 \rho_i / 6, \quad (4)$$

Следовательно, для массы частиц δ -й фракции i -го компонента имеем

$$m_{\delta i} = \pi N_{\delta i} \bar{D}_{\delta i}^3 \rho_i / 6. \quad (5)$$

С учетом (5) масса i -го материала смеси может быть вычислена по формуле

$$m_i = \sum_{\delta=1}^W m_{\delta i} = \frac{\pi}{6} \sum_{\delta=1}^W N_{\delta i} \bar{D}_{\delta i}^3 \rho_i. \quad (6)$$

Здесь $\bar{D}_{\delta i}$ – средний размер частиц δ -й фракции i -го компонента.

Принимая во внимание формулы (2)-(6) выражение для концентрации в (1) принимает вид

$$c_i(\phi) = \frac{f_i(\phi) \sum_{\delta=1}^W N_{\delta i} \bar{D}_{\delta i}^3 \rho_i}{\sum_{i=1}^{\xi} \left(f_i(\phi) \sum_{\delta=1}^W N_{\delta i} \bar{D}_{\delta i}^3 \rho_i \right)}, \quad (7)$$

а величина c_{0i} в выражении (1) определяется из выражения

$$c_{0i} = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^{\xi} m_i} = \frac{\rho_i \sum_{\delta=1}^W N_{\delta i} \bar{D}_{\delta i}^3}{\sum_{i=1}^{\xi} \left(\rho_i \sum_{\delta=1}^W N_{\delta i} \bar{D}_{\delta i}^3 \right)}. \quad (8)$$

Таким образом, коэффициент неоднородности смеси V_c можно рассчитать с помощью выражения (1), в соответствии с (7) и (8).

Сравнения расчетных и опытных данных, полученных на центробежном смесителе при перемешивании песка и манной крупы приводятся на рис. 2.

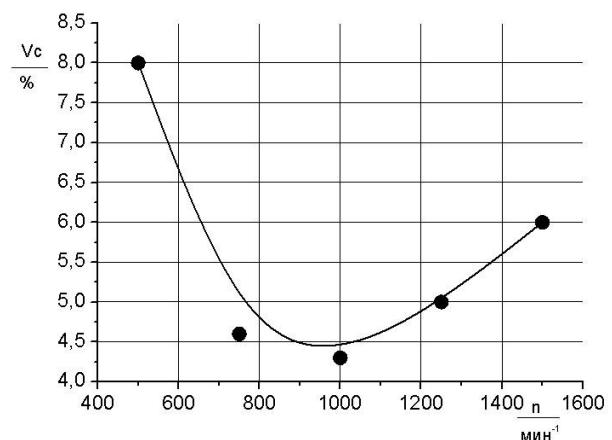


Рис. 2. Зависимость коэффициента неоднородности смеси от частоты вращения распылительной насадки
Fig. 2. Dependence of mixture heterogeneity coefficient on rotation frequency of injector

Точками показаны опытные данные, сплошной линией – результаты расчета. Эксперимент проводился при соотношении массовых расходов смешиваемых компонентов 1:1.

Согласно приведенным опытным зависимостям, с увеличением частоты вращения ротора до 1000 мин⁻¹ значение коэффициента неоднородности смеси снижается. Дальнейшее увеличение частоты вращения приводит к увеличению V_c .

Рост коэффициента неоднородности при частотах вращения более 1000 мин⁻¹ объясняется увеличением влияния аэродинамических сил, действующих на частицы, что приводит к изменению формы потоков.

Предложенная методика позволяет провести оценку однородности смеси сыпучих мате-

риалов в смесителях, работающих на принципе взаимодействия разреженных потоков смешиаемых материалов и может быть использована при расчетах и проектировании смесителей данного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Макаров Ю.И.** Аппараты для смешения сыпучих материалов. М.: Машиностроение 1973. 216 с.;
2. **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).
3. **Капранова А.Б., Лебедев А.Е., Зайцев А.И., Кузьмин И.О.** // Изв.вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 111-113;
Kapranova A.B., Lebedev A.E., Zaiytsev A.I., Kuzmin I.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 5. P. 111-113 (in Russian).

Кафедра теоретической механики

УДК 541.123

Г.М. Полторацкий, А.Н. Евдокимов, А.В. Курзин

**ДАВЛЕНИЕ ПАРА В СИСТЕМАХ МЕТАНОЛ – АЗИД ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ
И МЕТАНОЛ – АЗИД ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ**

(Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров)
e-mail: zakora@mail.ru

Определено давление пара в бинарных системах метанол – азид тетраметиламмония и метанол – азид тетраэтиламмония в интервале температур от 281,79 до 327,17 К при различных концентрациях солей

Ключевые слова: давление пара, метанол, азид тетраметиламмония, азид тетраэтиламмония

Четвертичные алкиламмониевые соли широко используются в качестве межфазных катализаторов и ингибиторов [1], а также поверхностно-активных веществ. Изучение растворов электролитов, содержащих объемные органические ионы: аммония, фосфония, имидазолия, имидазолиния, сульфония, арсония, гидразиния, пиридиния, пирролидиния и другие катионы; алкоголяты (в том числе феноляты), карбоксилаты, алкил(фенил)-бораты, сульфаты, сульфонаты, фосфаты и другие анионы, а также растворов бетаинов и ионных жидкостей представляет и теоретический интерес.

За последние 35 лет опубликованы многочисленные данные о давлении пара в различных двухкомпонентных системах «соль алкиламмония – органический растворитель (вода)» [2-17]. В данной работе определено давление пара в системах метанол – азид тетраметиламмония и метанол – азид тетраэтиламмония в широком интервале концентраций солей (от 0,0478 до 1,8025 моль·кг⁻¹) и температур (от 281,79 до 327,17 К). Сведения о давлении паров в неводных бинарных системах на основе азидов алкиламмония в распространенных справочниках и базах данных отсутствуют.

Метанол после абсолютизации магнием в присутствии йода хранили над молекулярными ситами 3 Å. Азиды тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{N}_3^-]$ и тетраэтиламмония $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{N}_3^-]$ квалификации «ч.д.а.» (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки при хранении в экскаторе над P_2O_5 после высушивания в вакууме при 90 °C в течение 48 часов.

Смеси, содержащие метанол и соответствующий азид тетраалкиламмония готовили весовым методом, погрешность измерения массы не

превышала 0,1 г. Известные массы соли растворяли в 0,5 дм³ метанола и помещали в прибор для измерения давления пара. Методика измерения давления и установка подробно описаны нами ранее при определении давления паров 1,4-диоксана, ацетонитрила и воды в соответствующих бинарных системах, содержащих тетраалкиламмониевые соли [16, 17]. Погрешность определения давления пара метанола составила 0,013 кПа.

В каждой системе для каждой концентрации соли определено давление пара при шести различных температурах. Экспериментальные данные приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Давление пара в системе метанол (1) – азид тетраэтиламмония (2)

Table 1. Vapor pressure in the methanol (1)-tetraethylammonium azide (2) system

T, K	P, кПа	T, K	P, кПа	T, K	P, кПа
$C_{m2} = 0,0632$	$C_{m2} = 0,7172$	$C_{m2} = 1,3226$			
283,23	7,584	282,88	7,222	286,27	8,582
291,52	12,025	285,70	8,480	294,46	13,237
298,92	17,727	293,41	12,979	298,48	16,350
310,78	31,680	298,63	16,982	308,35	26,629
315,33	39,095	307,00	25,741	311,77	31,288
325,52	61,193	318,60	44,070	325,07	56,894
$C_{m2} = 0,0886$	$C_{m2} = 0,7569$	$C_{m2} = 1,5937$			
282,18	7,164	282,99	7,254	287,09	8,761
285,70	8,722	286,42	8,822	291,37	11,093
294,21	13,874	294,51	13,694	299,45	16,963
298,63	17,431	298,52	16,865	306,32	23,867
307,00	26,436	308,19	27,196	317,16	39,616
318,60	45,151	318,27	43,278	324,86	55,241
$C_{m2} = 0,1163$	$C_{m2} = 0,8431$	$C_{m2} = 1,8025$			
282,37	7,201	284,59	7,905	287,56	8,887
292,32	12,524	287,17	9,139	293,69	12,431

299,48	18,195	295,16	14,083	301,71	18,858
304,15	22,988	301,63	19,641	308,70	26,531
316,33	40,805	319,48	45,445	318,60	41,926
324,86	59,311	325,28	58,390	325,71	57,066
$C_{m2} = 0,2369$		$C_{m2} = 1,1707$			
282,37	7,164	284,59	7,766		
292,32	12,461	287,17	8,982		
299,48	18,104	295,16	13,837		
304,15	22,870	301,63	19,307		
316,33	40,604	319,48	44,874		
324,86	59,019	325,18	57,588		
$C_{m2} = 0,3506$		$C_{m2} = 1,2233$			
283,27	7,507	287,16	8,952		
285,77	8,569	291,90	11,620		
294,26	13,686	300,33	18,062		
298,70	17,241	305,88	23,803		
313,00	34,713	321,16	48,269		
318,66	44,995	326,26	60,125		

Примечание: C_{m2} - молярная концентрация соли (моль·кг⁻¹)

Note: C_{m2} – salt molality (mol·kg⁻¹)

Таблица 2

Давление пара в системе метанол (1) – азид тетраэтиламмония (2)

Table 2. Vapor pressure in the methanol (1)-tetraethylammonium azide (2) system

T, K	P, кПа	T, K	P, кПа	T, K	P, кПа
$C_{m2} = 0,0478$		$C_{m2} = 0,4326$		$C_{m2} = 1,0745$	
282,47	7,258	283,06	7,362	286,64	8,665
292,81	12,876	289,94	10,822	290,79	10,893
299,16	17,948	302,12	20,429	299,16	16,921
306,87	26,318	312,19	33,185	307,24	25,271
316,69	41,602	319,70	46,642	319,64	44,829

ЛИТЕРАТУРА

1. Starks C.M., Liotta C.L., Halpern M. Phase Catalysis, Fundamental Applications and Industrial Perspectives. New York: Chapman and Hall. 1994. 668 p.
2. Treiner C., Tzias P., Chemla M., Poltoratskii G.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1976. V. 72. P. 2007–2015.
3. Treiner C., Tzias P. // Adv. Chem. Ser. 1976. V. 155. P. 303–317.
4. Treiner C., Tzias P., Chemla M. // Can. J. Chem. 1978. V. 56. N 6. P. 844–847.
5. Зайцев А.Л., Колкер А.М., Крестов Г.А. // Ж. физ. хим. 1980. Т. 54. Вып. 10. С. 2693–2696; Zaitsev A.L., Kolker A.M., Krestov G.A. // Zh. Fiz. Khim. 1980. V. 54. N 10. P. 2693–2696 (in Russian).
6. Barthel J., Lauermann G., Neueder R. // J. Solution Chem. 1986. V. 15. N 10. P. 851–867.
7. Lauermann G., Kunz W., Barthel J. // J. Solution Chem. 1987. V. 16. N 11. P. 871–884.
8. Barthel J., Kunz W. // J. Solution Chem. 1988. V. 17. N 5. P. 399–415.
9. Barthel J., Klein L., Kunz W., Calmettes P., Turq P. // J. Solution Chem. 1994. V. 23. N 9. P. 955–971.
10. Sonawane P.D., Kumar A. // J. Chem. Eng. Data. 1998. V. 43. N 1. P. 97–100.
11. Lee L.S., Lee C.C. // J. Chem. Eng. Data. 1998. V. 43. N 1. P. 17–20.
12. Lee L.S., Lee C.C. // J. Chem. Eng. Data. 1998. V. 43. N 3. P. 469–472.
13. Lee L.S., Huang M.Y., Hsu H.L. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. N 3. P. 528–531.
14. Barthel J., Neueder R., Wittmann H. // J. Solution Chem. 1999. V. 28. N 12. P. 1263–1276.
15. Barthel J., Neueder R., Poepke H., Wittmann H. // J. Solution Chem. 1999. V. 28. N 12. P. 1277–1287.
16. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Pavlova O.S., Gusev V.E. // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. N 1. P. 207–210.
17. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Pavlova O.S. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. N 3. P. 1049–1051.
18. Полторацкий Г.М., Комлева Л.Н., Гусев В.Е., Яковлев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. Вып. 4. С. 511–512; Poltoratskiy G.M., Komleva L.N., Gusev V.E., Yakovleva V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1983. V. 26. N 4. P. 511–512 (in Russian).

Кафедра физической и коллоидной химии

325,24	60,426	324,81	58,238	325,17	57,035
$C_{m2} = 0,0779$		$C_{m2} = 0,5644$		$C_{m2} = 1,1738$	
281,79	6,974	285,54	8,412	286,60	8,589
290,53	11,388	292,03	12,025	293,96	10,922
297,08	16,113	300,24	18,454	296,52	14,781
305,97	25,158	309,77	29,408	307,19	25,077
317,19	42,486	317,65	42,265	320,64	46,582
322,46	53,613	324,12	56,122	325,14	56,606
$C_{m2} = 0,1061$		$C_{m2} = 0,6946$		$C_{m2} = 1,3699$	
282,95	7,451	285,16	8,168	287,65	8,964
293,17	13,125	290,59	11,038	292,22	11,553
298,73	17,506	297,28	15,739	301,03	18,280
304,11	22,961	306,71	25,253	309,67	27,915
315,18	38,735	318,74	44,039	321,56	47,967
326,06	62,429	325,17	58,269	325,96	57,943
$C_{m2} = 0,1957$		$C_{m2} = 0,8303$		$C_{m2} = 1,5637$	
282,56	7,248	287,46	9,214	288,06	9,084
289,81	10,901	292,14	11,903	294,23	12,703
296,05	15,180	300,23	18,142	299,94	17,103
304,72	23,531	309,68	28,816	307,12	24,442
314,86	38,001	315,92	38,493	319,71	43,738
327,17	65,401	326,17	60,397	326,38	58,392
$C_{m2} = 0,3256$		$C_{m2} = 1,0721$			
282,95	7,360	286,65	8,680		
287,45	9,492	289,93	10,410		
298,34	16,972	296,28	14,605		
307,15	26,295	310,06	28,935		
320,16	47,877	316,58	39,107		
326,27	62,302	324,34	55,019		

Примечание: C_{m2} - молярная концентрация соли (моль·кг⁻¹)

Note: C_{m2} – salt molality (mol·kg⁻¹)

Е.В. Золотухина, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА KF-KBr-KVO₃

(Самарский государственный технический университет)

e-mail: ek_zolotuhina@mail.ru, lecome@yandex.ru

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе KF-KBr-KVO₃, выявлен эвтектический состав (мол. %): KF 21,25 %, KBr 15 %, KVO₃ 63,75 % с температурой плавления 429 °C и удельной энталпиией плавления, равной 184,94 кДж/кг. Разграничены поля кристаллизации фаз.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, диаграмма состояния, фазовые равновесия, температура плавления

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из перспективных направлений использования исследований по диаграммам состояния многокомпонентных систем является разработка новых эффективных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов и расплавленных электролитов для химических источников тока на основе солевых композиций, которые можно применить в широком интервале температур. Значительное распространение находят системы, содержащие галогениды щелочных металлов, обладающие не только рядом ценных свойств, таких как высокая энталпия плавления и электропроводность, но и позволяющие использовать их в качестве растворителей неорганических веществ, которые не представляется возможным использовать в чистом виде [1, 2].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ВЕЩЕСТВА

Трехкомпонентная система исследована методом дифференциального термического анализа (ДТА). В качестве датчика температуры использованы платина–платинородиевые термопары (градуировка ПП-1), свежепрокаленный Al₂O₃ квалификации «ч.д.а.» – в качестве индифферентного вещества, автоматический потенциометр КСП-4 – для регистрации кривых ДТА. Скорость нагревания / охлаждения образцов составляла 15 град/мин, масса навесок – 0,3 г. Концентрации всех компонентов выражены в мольных процентах, температуры фазовых превращений – в градусах Цельсия. Система исследована в интервале температур 400...900 °C. Исходные реагенты квалификаций «ос.ч.» (KBr), «ч.» (KVO₃), «ч.д.а.» (KF) были предварительно обезвожены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Планирование эксперимента в трехкомпонентной системе KF-KBr-KVO₃ проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [3]. Данные по фазо-

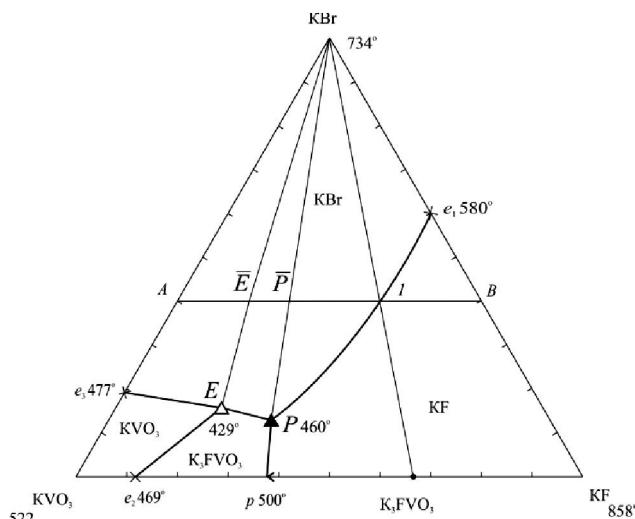


Рис. 1. Концентрационный треугольник системы KF-KBr-KVO₃
Fig. 1. Concentration triangle of KF-KBr-KVO₃ system

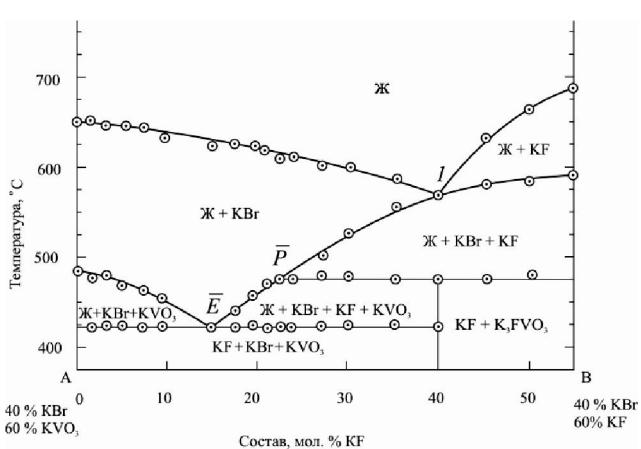


Рис. 2. Диаграмма состояния политеrmического разреза AB
Fig. 2. The state diagram of AB poly thermal cross-section

ным превращениям индивидуальных веществ взяты из [4]. Все двухкомпонентные системы, входящие в трехкомпонентные, исследованы ранее [5–7]. Две системы KF-KBr [5] и KBr-KVO₃ [6] характеризуются эвтектическим типом плавления, а в системе KF-KVO₃ [7] образуется соединение

инконгруэнтного плавления K_3FVO_3 (D). Авторами уточнены температуры плавления составов, отвечающих точкам нонвариантных равновесий; уточненные данные представлены в таблице и нанесены на модель системы – концентрационный треугольник (рис. 1).

Для экспериментального изучения методом ДТА в системе KF–KBr–KVO₃ выбран и исследован политермический разрез AB (A – 40% KBr, 60% KVO₃; B – 40% KBr, 60% KF) пересекающий поля кристаллизации бромида и фторида калия.

Из диаграммы состояния политермического разреза AB (рис. 1, 2) определены проекции тройной эвтектической \bar{E} и перитектической \bar{P} точек на плоскость разреза AB и соотношение концентраций компонентов KF и KVO₃ в них. Последовательным изучением политермических разрезов $KBr \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$ и $KBr \rightarrow \bar{P} \rightarrow P$ определены состав и температура плавления эвтектики и перитектики в исследуемой системе (табл. 1). Как видно из табл. 1, понижение температуры плавления тройной эвтектики по сравнению с бинарной стороной KF–KVO₃ составляет 40 °C.

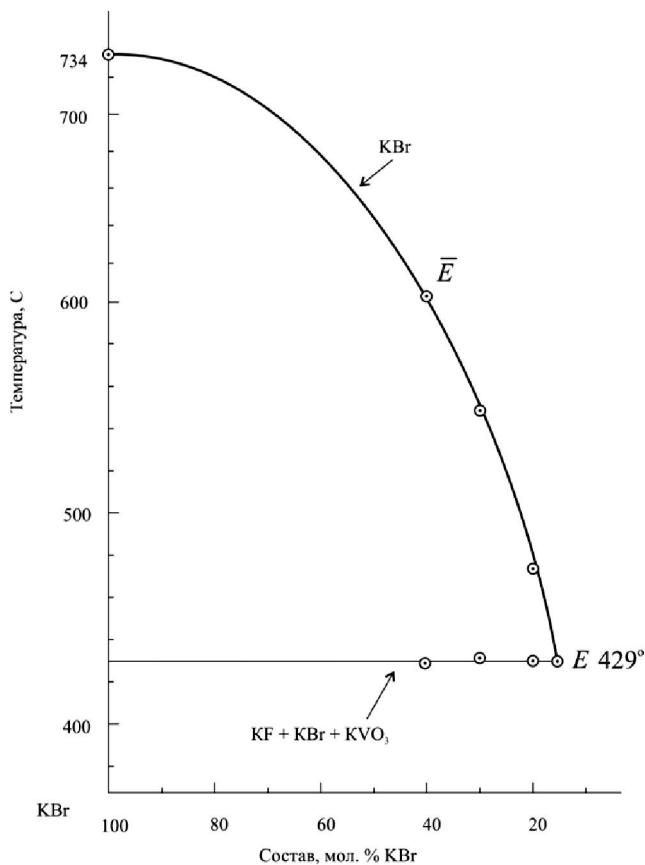


Рис. 3. Диаграмма состояния нонвариантного разреза $KBr \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$

Fig. 3. The state diagram of non-variant cross-section $KBr \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$

Таблица 1

Характеристики эвтектических и перитектических составов в двух- и трехкомпонентной системах
Table 1. Parameters of eutectic and peritectic compositions in binary and ternary systems

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %			T плавления, °C
		KF	KBr	KVO ₃	
KF–KBr[4]	евтектика	40.0	60.0		580
KBr–KVO ₃ [5]	евтектика		19.0	81.0	477
KF–KVO ₃ [6]	евтектика перитектика	12.0 37.5		88 62.5	469 500
KF–KBr–KVO ₃	евтектика перитектика	21.25 33.37	15.0 11.0	63.75 55.63	429 500

Поверхность тройной системы состоит из четырех полей кристаллизации исходных компонентов – KF, KVO₃, KBr и соединения D. Максимальное поле кристаллизации имеет бромид калия. Для разных элементов диаграммы системы (рис. 1) приведены фазовые равновесия (табл. 2).

Таблица 2

Фазовые равновесия в системе KF–KBr–KVO₃
Table 2. Phase equilibria in system KF–KBr–KVO₃

Элемент	Фазовое равновесие	Фазовая реакция
Поверхности		
e ₃ EPe ₁ KBr	дивариантное	ж ⇌ KBr
e ₂ EPp	дивариантное	ж ⇌ K ₃ FVO ₃
e ₂ Ee ₃ KVO ₃	дивариантное	ж ⇌ KVO ₃
Линии		
e ₁ P	моновариантное	ж ⇌ KBr + KF
pP	моновариантное	ж ⇌ K ₃ FVO ₃ + KF
EP	моновариантное	ж ⇌ K ₃ FVO ₃ + KBr
e ₂ E	моновариантное	ж ⇌ KVO ₃ + K ₃ FVO ₃
e ₃ E	моновариантное	ж ⇌ KVO ₃ + KBr
Точки		
E	нонвариантное	ж ⇌ KBr + KVO ₃ + K ₃ FVO ₃
P	нонвариантное	ж + KF ⇌ K ₃ FVO ₃ + KBr

Энтальпия плавления эвтектического состава в трехкомпонентной системе определена по методике [8] и по результатам трех опытов составила 1845,0 кДж/кг.

Полученный эвтектический состав трехкомпонентной системы KF–KBr–KVO₃ можно рекомендовать для использования в качестве теплаккумулирующего фазопереходного материала.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов»

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет».

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев. Наукова думка. 1988. 192 с.; Delimarskiy Yu.K., Barchuk L.P. Applied chemistry of ionic molten electrolyte. Kiev. Naukova dumka. 1988. 192 p. (in Russian).
2. Малышева Е.И., Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Фролов Е.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 26-29; Malysheva E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V., Frolov E.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 26-29 (in Russian).
3. Трунин А.С., Космынин А.С. // Деп. в ВИНИТИ 12.04.77 № 1372-77. 68 с.; Trunin A.S., Kosmynin A.S. // Dep. VINITI 12.04.77 N 1372-77. 68 p. (in Russian).
4. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П.. Вып. 10. Ч. 2. М.: ВИНИТИ. 1981; Thermal constants of substances. Handbook. / Ed. by Glushko V.P. V.2. N 10. M.: VINITI. 1981 (in Russian).
5. Волков Н.Н., Дубинская Л.А. // Изв. физ.-хим. науч.-исслед. ин-та при Иркут. гос. ун-те. 1953. Т. 2. Вып. 1. С. 45-47; Volkov N.N., Dubinskaya L.A. // Izv. Phys.-Khim. nauch.-issled. Inst. pri Irk. gos. un-te. 1953. V. 2. N 1. P. 45-47 (in Russian).
6. Справочник по плавкости солевых систем. Т. 1. / Под ред. Воскресенской Н.К. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1961. 588 с.; Handbook on melting the salt systems. V. 1. / Ed. by Voskresenskaya N.K. M.-L.: Izd-vo AN SSSR. 1961. 588 p. (in Russian).
7. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия. 1977. 204 с.; Diagrams of melting the salt systems. Part III. / Ed. By Posypaiyko V.I., Alekseeva E.A. M.: Metallurgiya. 1977. 204 p. (in Russian).
8. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия. 1984. С. 99; Vasina N.A., Gryzlova E.S., Shaposhnikova S.G. Thermophysical properties of multicomponent salt systems. M.: Khimiya. 1984. P. 99 (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 544.022.21"501":378.147

В.М. Таланов

РИТМОКАСКАДЫ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ (ОПЫТ ПРЕПОДАВАНИЯ ТЕОРИИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА)

(Южно-Российский государственный технический университет)

e-mail: valtalanov@mail.ru

Сформулированы принципы ритмокаскадов в периодической системе Д.И. Менделеева, позволяющие упорядочить представления о многообразных зависимостях «порядковый номер элемента – физические и химические свойства атомов и химических соединений». Обсуждается опыт преподавания теории периодического закона исходя из предложенных принципов.

Ключевые слова: ритмокаскады, Периодическая система, элементы, преподавание

В своей знаменитой фарадеевской лекции, прочитанной в Лондоне в 1889 году, Д.И. Менделеев отметил: «Канту казалось, что в мире есть два предмета, постоянно вызывающих людское удивление и благоговение: нравственный закон внутри нас и звездное небо над нами. Вдумываясь в природу элементов и в периодический закон, следует сюда присовокупить третий предмет: "природу элементарных индивидуумов – рядом фактов всюду выраженную", так как без них немыслимо само звездное небо и так как в атомах единовременно открывается и своеобразность индивидуальностей, и беспределная повторяемость особей, и подчиненность кажущегося произвола индивидуумов гармоническому порядку природы» [1]. «Природу элементарных индивидуумов» в значительной степени раскрыла квантовая механика. Исходя из представлений о строении атома, она позволила глубоко и многопланово обосновать периодический закон, но полного объяснения этому основополагающему эмпирическому закону химии все-таки не дала. В принципе стало ясно, что причиной периодического изменения свойств веществ является периодическая повторяемость аналогичных электронных структур атомов. Конкретный физический смысл приобрели номер группы и номер периода в Периодической системе. Появилась теоретическая основа для понимания химической активности и многообразия веществ. Однако до сих пор не получены ответы на многие фундаментальные вопросы. Один из них состоит в установлении принципов структурной организации Системы и на этой основе поиску качественно новых функциональных связей между атомами элементов и соответствующими соединениями.

Периодический закон является, возможно, одним из простейших и весьма частных проявлений бесконечно сложной природы атома. Природы столь сложной, что она порождает все материальное многообразие Космоса, включая живое вещество во всех его проявлениях.

Отметим, что и при буквальном понимании идея периодичности не совсем точно отражает содержание взаимозависимости между свойствами веществ. При строгом рассмотрении периодичность свойств предполагает безусловное выполнение соотношения $f(z) = f(z+T)$, где f – физико-химическое свойство, z – порядковый номер элемента в Системе, T – период функции f . Точное использование понятия «периодичность» предполагает, что соответствующая функция (физико-химическое свойство) принимает одно и то же значение при значениях аргумента (порядкового номера или заряда ядра), отличающихся на период. Однако в природе нет строгой периодической повторяемости свойств атомов и соединений, ими образованных. Количественно любые свойства, например, электронных аналогов натрия и франция и их соединений различаются. Следовательно, чистой периодичности в строгом понимании этого понятия нет. Если бы строго выполнялся периодический закон, то можно было бы предвидеть структуру всей периодической системы, общее число элементов и свойства всех возможных элементов, например, зная свойства натрия, точно определить свойства франция. В действительности далеко не все свойства франция можно предвидеть. Строгой периодичности нет, но интуитивно чувствуется, что есть что-то похожее на периодичность. Используя идею периодичности, количественные результаты прогноза зачастую явля-

ются неверными, но качественно получается полезный результат. Поэтому выделение периодичности есть первый полезный шаг на пути к истине.

Более подходящим, возможно, является понятие ритмичности. Ритм, как проявление цикличности – это одна из основных закономерностей в организации живой и неживой материи, важнейшая характеристика произведений искусства. Ритм отражает упорядоченность Системы на основе закономерного чередования ее разнородных элементов. Ритм – это пульс Системы, ее "дыхание". Периодичность является частным случаем ритмичности. Периодический закон является ярким, естественнонаучным воплощением ритмики природы. Представляется, что периодический закон должен быть переформулирован следующим образом: физические и химические свойства элементов, зависящие от электронной структуры атомов, а также формы и свойства соединений ритмически варьируют с изменением заряда ядра атома. Простая классическая периодичность в химии уступает место ритмичности с ее неизбежными и характерными вариациями.

Понятие ритмокаскада. Термин «ритмокаскад» ввел в науку впервые, по-видимому, В.Г. Буданов [2]. Представление о ритмике Системы элементов активно внедрялось в теорию периодического закона С.А. Щукаревым [3]. Одной из удивительных сторон научного и педагогического творчества этого замечательного ученого и педагога является использование понятийного аппарата теории музыкальной гармонии, стихосложения и архитектуры для интерпретации физических и химических явлений. Использованием понятий «ритм», «каденция», «контрапункт» и других С.А. Щукарев существенно расширил понятийный аппарат теории периодического закона. Введение этих понятий позволяет более глубоко и более точно описывать различные химические проявления периодического закона. Понятие ритма, может быть, и является отражением «гармонического порядка природы» по Д.И. Менделееву.

Химические и физические свойства атомов элементов Системы, а также свойства соединений, которые эти атомы образуют, связаны многочисленными и разнообразными функциональными связями. Наряду с основной – менделеевской периодической зависимостью – известны также вторичная периодическая зависимость, открытая русским физико-химиком Е.В. Бироном (немонотонность в ходе свойств химических соединений, проявляемая в вертикальных столбцах Системы), двойная периодичность (так называемая «двугорбая кривая» или «внутренняя периодичность» – характерная кривая с двумя «горбами» на графи-

ках зависимостей физико-химических свойств соединений d - и f -элементов от порядкового номера), диагональное сходство (близость химических свойств однотипных соединений, образованных элементами, стоящими на диагоналях Системы). Явление «химических близнецов» – также одно из удивительных проявлений функциональных связей в Системе. Известны и другие типы зависимостей свойств соединений от порядковых номеров соответствующих элементов. По существу, в Системе имеется множество различных зависимостей между свойствами элементов – каскады функциональных связей, каскады ритмов или сокращенно – ритмокаскады. Ритмокаскад – это совокупность функциональных связей между элементами Системы, порождаемая суперпозицией ритмов. Попытаемся сформулировать некоторые основные принципы, упорядочивающие различные функциональные взаимосвязи между элементами Системы – принципы ритмокаскадов [4].

Принцип иерархии ритмов. Этот принцип является фундаментальным в структурной организации Системы. Его можно сформулировать следующим образом: «В Системе одновременно сосуществуют ритмы с различными периодами, упорядоченные от высшего, имеющего больший период, к низшему, имеющему меньший период». Каждый ритм выступает как управляющий ритм по отношению ко всем низшим ритмам и как управляемый, подчиненный по отношению к высшим ритмам. Таким образом, складывается иерархическая структурная организация ритмов. С помощью представления об иерархии ритмов производится стратификация ритмической структуры Системы. Так, например, основная периодичность органично включает в себя внутреннюю или двойную периодичность свойств d - и f -элементов.

Принцип иерархической синхронизации ритмов. Принцип иерархической синхронизации ритмокаскадов состоит в следующем. В момент бифуркации в некотором ритмокаскаде все параллельно развивающиеся в системе младшие ритмокаскады (имеющие меньший период) синхронизированы с ритмами, имеющими больший период. Младшие ритмокаскады «живут» и свободно развиваются в промежутках между моментами бифуркации старших, «рождаясь» и «умирая» в эти моменты. Таким образом, этот принцип имеет следующее содержание: «Все ритмы с меньшими периодами "подстраиваются" под ритмы с большими периодами». Например, элементам 4-го периода с порядковыми номерами от 19 по 36 на графиках зависимостей физико-химических свойств как функции заряда ядра атома соответст-

вует «волна» основного ритма, в пределах которой имеется меньший ритм, относящийся к элементам с порядковыми номерами от 20 до 30. Этот меньший ритм, имеющий обычно форму «двугорбой кривой», «встроен» в основной ритм и синхронизирован с ним.

Принцип многомерной пространственной ориентации ритмов. Короткая классическая форма периодической таблицы является двумерной матрицей. Это означает, что изменение физико-химических свойств атомов элементов может быть рассмотрено по двум базисным направлениям. Корреляция свойств и простейших соединений существенно упрощается рассмотрением их в плоскости двух переменных: групп и периодов. Такое рассмотрение – всего-навсего «срез» в общем случае многомерного пространства управляемых параметров, определяющих то или иное свойство. Изменение свойств по периоду соответствует основному ритму, а изменение свойств по главной подгруппе – ритму Бирона. Основная и вторичная периодичности являются ритмами с различной пространственной ориентацией – по горизонтальным и по вертикальным рядам Системы. Принцип многомерной пространственной ориентации ритмов может быть сформулирован так: «Система элементов может быть представлена как многомерная матрица, каждому из направлений которой может соответствовать своя функциональная связь между элементами и, в частности, – свой ритм».

Основополагающим фактором, определяющим немонотонный, вторично-периодический характер изменения свойств элементов в главных подгруппах, являются эффекты взаимодействий валентных электронов со сложным остовом многоэлектронного атома. Вторичная периодичность представляет собой проявление особенностей химии *s*- и *p*-элементов четных периодов Системы. А эти особенности, в свою очередь, являются выражением особенностей валентной электронной структуры атомов непереходных элементов именно четных периодов [5].

Принцип размерностей ритмов. Этот принцип состоит в том, что основной ритм представляет собой суперпозицию всех младших ритмов в Системе и может иметь даже фрактальную структуру. Так графики многих зависимостей физико-химических свойств от заряда ядра, которые можно найти в многочисленных монографиях и учебниках по химии, по своему внешнему виду напоминают очертания гор и береговых линий и имеют дробную размерность. В сложном, нерегулярном характере изменения физико-химических свойств проявляется противоборство двух против-

воположных начал: периодичности и хаотичности. Сумма нескольких периодических функций с несопоставимыми периодами не есть периодическая функция. Например, явление диагонального сходства является результатирующим эффектом «сложения» двух базисных ритмов: менделеевского и ритма Бирона. Значительное сходство между элементами, стоящими на левой диагонали Системы, наиболее отчетливо проявляется на следующих парах: Li – Mg, Be – Al, B – Si. Близость свойств лития и магния проявляется в термической непрочности их нитратов и карбонатов, умеренной растворимости их фторидов, гидроксидов, карбонатов, фосфатов, а также в характере взаимодействия с азотом и углеродом. Бериллий так похож на алюминий, что раньше предполагали, что он трехвалентен. Оксиды и гидроксиды этих элементов амфотерны. Большинство соединений бериллия и алюминия ковалентны и подвержены гидролизу. Хлорид бериллия обладает почти таким же катализитическим действием в реакции Фриделя – Крафтса, как и хлорид алюминия. Бериллий и алюминий одинаково реагируют со щелочами и кислотами.

Рассмотренные принципы организации ритмокаскадов в Системе открывают новые перспективы в исследовании и преподавании Системы химических элементов и детализируют глобальную циклическую структуру Системы, включающую не только вещества, но и анти вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д.И. Периодическая законность химических элементов. // В кн.: Периодический закон. Основные статьи. М.: АН СССР. 1958. 830 с.;
Mendeleyev D.I. Periodic law of chemical elements. // In book: Periodic law. The basic articles. M.: AS USSR. 1958. 830 p. (in Russian).
2. Буданов В.Г. Леонардо Да Винчи XX века. М.: 1997. С. 34-35;
Budanov V.G. Leonardo da Vinci of the XX century. M.: 1997. P. 34-35 (in Russian).
3. Щукарев С.А. Некоторые перспективы прогнозирования свойств не открытых еще сверхтяжелых элементов. // В кн.: Прогнозирование в учении о периодичности. М.: Наука. 1976. С. 116-160;
Schukarev S.A. Some prospect of predictions of properties of the superheavy elements not opened still. // In book: Predictions in the doctrine about periodicity. M: Nauka. 1976. P. 116-160 (in Russian).
4. Таланов В.М. // ЦИКЛЫ CYCLES. Ставрополь. 2000. Вып. 3. С. 94-97;
Talanov V.M. // CYCLES CYCLES. Stavropol. 2000. V. 3. P. 94-97 (in Russian).
5. Корольков Д.В. Электронное строение и свойства соединений непереходных элементов. С-Пб.: Химия. 1992. 312 с.;
Korolkov D.V. Electronic structure and properties of compounds of intransitive elements. S.Peterburg: Khimiya. 1992. 312 p. (in Russian).

Ю.Н. Ушакова, Л.А. Калинина, Т.А. Голованова

**ОРГАНИЗАЦИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ХИМИЧЕСКОГО
ФАКУЛЬТЕТА В ВЯТСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

(Вятский государственный университет)
e-mail: juliaushakova@rambler.ru

Переход высшего образования на двухуровневую систему подготовки кадров ставит перед высшей школой новые задачи. Современный уровень требований к выпускнику диктует необходимость организации такого подхода к образовательному процессу, при котором в сотрудничестве студента и преподавателя формируется творческая личность, которая обладает всеми необходимыми компетенциями и самостоятельностью. Правильная организация самостоятельной работы существенно помогает получить знания, навыки и умения, необходимые для дальнейшего трудоустройства и карьерного роста.

Ключевые слова: двухуровневая система образования, компетентностный подход, модульно-рейтинговая система оценки знаний, самостоятельная работа студентов, самообучение, саморазвитие, учебное пособие, работодатель, студент

Переход высшего образования на двухуровневую систему подготовки кадров ставит перед высшей школой новые задачи. Современный уровень требований к выпускнику диктует необходимость организации такого подхода к образовательному процессу, при котором в сотрудничестве студента и преподавателя формируется творческая личность, обладающая всеми необходимыми компетенциями и самостоятельностью. Поэтому современному студенту необходимо быть личностью, способной к самообразованию, самообучению, саморазвитию и самовоспитанию.

Правильная организация самостоятельной работы существенно помогает получить знания, навыки и умения, необходимые для дальнейшего трудоустройства и карьерного роста. Бакалавр – выпускник-химик при изучении теоретических дисциплин должен обладать общекультурными и профессиональными компетенциями [1,2].

Реализация компетентностного подхода должна предусматривать широкое использование активных и интерактивных форм проведения занятий в процессе активизации самостоятельной работы, которая в сочетании с внеаудиторной работой формирует и развивает профессиональные навыки обучающихся.

Самостоятельная работа должна выполняться в читальном зале библиотеки, в учебных кабинетах (лабораториях), а также в домашних условиях. Самостоятельная работа обучающихся должна быть подкреплена учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций, справочную литературу.

Опыт авторов данной статьи показывает, что применение модульно-рейтинговой системы обучения способствует активизации самостоятельной работы студентов. Любой курс теоретической дисциплины, читаемой на кафедре неорганической и физической химии ГОУ ВПО «ВятГУ», разбит на модули, после прохождения которых студент получает определенный набор компетенций.

В начале изучения дисциплины учебные группы получают методические указания, которые включают: рабочие программы изучаемого курса, планы лекционных, практических и лабораторных занятий, вопросы к коллоквиумам и само подготовке студентов, экзаменационную программу, список литературы, а также правила начисления баллов по модульно-рейтинговой системе. Формы и методы контроля доводятся до сведения обучающегося в начале учебного семестра.

Для каждого модуля дисциплины разрабатывается система индивидуальных заданий, которая совместно с лекционными и лабораторно-практическими занятиями помогает студенту представить материал в логической последовательности и взаимосвязи, использовать его для решения практических задач, позволяя на каждом этапе расширять и углублять знания. Индивидуальные задания предполагают наличие у студента фундаментальных знаний и умения использовать последние для решения практических многовариантных задач. Защита выполненных самостоятельно индивидуальных заданий проходит в строго установленные сроки и предполагает необходимость обоснования выбранного решения, мето-

дики и т.п. По каждому модулю учебного материала проводятся семинарские занятия, планы которых включают рассмотрение наиболее важных и самых сложных вопросов. Контроль за освоением материала осуществляется на коллоквиумах. Контрольные работы проводятся по текущему материалу по отдельным разделам модуля. Обобщающая контрольная работа или тест включают в себя весь материал изучаемой дисциплины.

Суммарная оценка знаний по модульно-рейтинговой системе выражается в баллах. При приеме зачета или экзамена преподаватель учитывает количество накопленных баллов, т.е. система от экзамена не освобождает, но позволяет студенту иметь уверенность в его результате.

Из других форм контроля текущих знаний студентов применяются: программируенный контроль – допуск к выполнению лабораторных работ в виде тестов или контрольных вопросов, включающих проверку знаний химического смысла проводимого эксперимента, аппаратурного оформления и хода выполнения эксперимента, а также написание уравнений реакций, расчетные формулы. По дисциплинам, для которых объем лекционного курса мал, а семинарские занятия не предусмотрены учебным планом, удобной формой контроля за усвоением материала и самостоятельной работой студентов является проведение миниконтрольных работ (10-15 мин) во время лекции или текущих консультаций.

При разработке такой модульно-рейтинговой системы контроля и оценки качества знаний студентов мы руководствовались следующими принципами:

- оценка текущей, промежуточной и итоговой успеваемости студентов;
- организация непрерывного контроля качества знаний студентов, а также стимулирование работы студентов в течение семестра;
- повышение эффективности самостоятельной и индивидуальной работы за счет выполнения каждым студентом индивидуальных вариантов заданий;
- внесение элементов состязательности среди студентов в процессе обучения;
- дифференцированный подход к оценке знаний студентов, который стимулирует получение студентом высокого рейтинга по данной дисциплине.

Таким образом, в результате применения модульно-рейтинговой системы студент из потребителя, пассивно ожидающего знаний и указаний от преподавателя, превращается в активного участника образовательного процесса.

Такая организация самостоятельной работы студента стимулирует и учебную работу пре-

подавателя, вносит в нее элемент научной и методической новизны и способствует созданию новых учебных пособий. Работа над методическим пособием заставляет преподавателя постоянно совершенствоваться. Участие в разработке учебных пособий побуждает преподавателя к более активному изучению преподавателем своего предмета и поиску новых приемов изложения учебного материала, способов привлечения внимания студента к активному использованию передовых методов и средств активизации учебной деятельности студентов.

Известно [3], что в ходе прослушивания лекции происходит лишь процесс первичного восприятия и осмысливания учебного материала. Материал фиксируется, главным образом, в оперативной памяти и быстро забывается. Прочное усвоение знаний происходит, когда они переходят в долговременную память. Для этого студент должен активно работать самостоятельно над решением конкретной задачи по данной теме.

Для того, чтобы обучение выполняло обучающую и побудительную к самостоятельной работе функцию, методическое руководство должно включать: проблемное изложение учебного материала, методику выполнения задания, задания с эталонными решениями [4].

Разработанные коллективом преподавателей кафедры НиФХ новые методические указания и пособия [5, 6, 7] к лабораторным и практическим занятиям являются обучающими и способствуют активизации познавательной деятельности студентов.

Учебное пособие «Практикум по физической химии. Примеры решения многовариантных задач, часть I» [5] должно научить студента применять фундаментальные знания физической химии при решении теоретических и прикладных задач. На практических занятиях студент должен освоить и уметь активно самостоятельно применять методы и приемы количественных расчетов по основным разделам физической химии, таких как «Термодинамика и термохимия», «Химическое равновесие», «Фазовые равновесия», изучение которых является важнейшей задачей в образовательном процессе.

Следует отметить, что из всех видов занятий (лекция, коллоквиум, лабораторное занятие и др.) практические занятия более всего стимулируют активную самостоятельную работу студентов, так как ему предварительно необходимо проработать теоретический материал изучаемого раздела.

Предложенное методическое пособие может быть использовано как для аудиторной, так и

внеаудиторной работы студентов, так как содержит подробное, с пояснениями, эталонное решение каждой задачи. Логическая последовательность задач (решение предыдущего задания является частью решения последующего) направлена на активизацию познавательной деятельности студента, который вынужден оценивать и анализировать результаты предыдущих решений на более высоком уровне знания, что и делает его позицию более активной. В качестве примера из пособия: на первом этапе студенты осваивают расчет тепловых эффектов химических реакций в стандартных и других условиях, расчет изменения энтропии реакций. Далее эти навыки дают им возможность определить изменения энергии Гиббса и сделать вывод о направлении протекания предложенной реакции. И проанализировав все произведенные расчеты, студент может вычислить константу равновесия реакции и сделать выводы о влиянии температуры и давления на химическое равновесие и выход конечного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федеральный государственный образовательный стандарт высшего профессионального образования по направлению подготовки 240100 «Химическая технология» квалификация «Бакалавр»; Federal State Educational Standard of Higher Professional Education in the direction of training 240100 "Chemical Technology" qualification "Bachelor" (in Russian).
2. Федеральный государственный образовательный стандарт высшего профессионального образования по направлению подготовки 240700 «Биотехнология» квалификация «Бакалавр»; Federal State Educational Standard of Higher Professional Education in the direction of training 240700 "Biotechnology" qualification "Bachelor" (in Russian).
3. **Малыгин Е.Н., Фролова Т.Н., Чванова М.С.** Инженерная педагогика. Ч. I: Учебное. пособие. Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. 2002. 112 с.; **Malygin E.N., Frolova T.N., Chvanova M.S.** Engineering pedagogy. Part I: Textbook. Tambov Univ. State. Technical. Press. 2002. 112 p. (in Russian).
4. **Машкова З.Д., Крепкая Т.П.** Активизация познавательной деятельности студентов. М.: «Среднее профессиональное образование» ИПР СПО. 2003. 50 с.; **Mashkova Z.D., Krepkaya T.P.** Activation of the cognitive activity of students. M: Publishing house "Vocational" IPR ACT. 2003. 50 p. (in Russian).
5. **Ушакова Ю.Н., Калинина Л.А., Фоминых Е.Г.** Практикум по физической химии. Примеры решения многовариантных задач. Часть I. Учебное пособие. Киров: ВятГУ. 2010. 94 с.; **Ushakova Yu.N., Kalinina L.A., Fominykh E.G.** Workshop on Physical Chemistry. Examples of solving multivariate problems. Part I. Kirov: Univ VyatGU. 2010. 94 p. (in Russian).
6. **Рыкова Т.С., Голованова Т.А.** Общая и неорганическая химия. Примеры решения задач. Учебное пособие для самостоятельной работы. Киров: Изд-во ВятГУ. 2010. 58 с.; **Rykova T.S., Golovanova T.A.** General and inorganic chemistry. Examples of problem solving. A manual for self-study. Kirov: Univ VyatGU. 2010. 58 p. (in Russian).
7. **Широкова Г.И.** Физико-химические методы анализа. Методические указания к лабораторным занятиям. Киров: Изд-во ВятГУ. 2010. 53 с.; **Shirokova G.I.** Physico-chemical methods of analysis. Guidelines for laboratory studies. Kirov: Univ VyatGU. 2010. 53 p. (in Russian).

Кафедра неорганической и физической химии

УДК 371.623+004.85

В.А. Небольсин

ОБ ОПЫТЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОВРЕМЕННОГО ДОРОГОСТОЯЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ ЦЕНТРА КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

(Воронежский государственный технический университет)
e-mail: vcmsao13@mail.ru

Показано, что на повышение мотивации студентов к изучению химических дисциплин при проведении лабораторного практикума положительным образом влияет использование современного прецизионного и дорогостоящего оборудования центра коллективного пользования.

Ключевые слова: центр коллективного пользования, оборудование, неорганическая химия

Процесс обучения неорганической химии в высшем техническом учебном заведении в настоящее время представляет собой сложную задачу.

Изменилась качественная подготовка абитуриентов, поступающих в технический вуз. Исходный уровень их естественнонаучной, в особенности

химической, подготовки в последние годы заметно снизился. Вместе с тем, большинство студентов не получают в школе элементарные навыки учебной деятельности, они не умеют учиться. Неуклонно понижается и мотивация к изучению химии. Поэтому преподавание неорганической химии в техническом университете должно преследовать цель не столько изложения материала, сколько преломления химических знаний через призму сознания будущих инженеров. Увлечь обучаемого, преодолевая характерное для студентов нехимических специальностей технических вузов скептическое отношение к химии, вовлечь его в процесс обучения, заинтересовать, сделать предмет изучения понятным и, как результат, обучить – такова основа задачи нахождения способов и методов организации учебного процесса по предмету [1].

В Воронежском государственном техническом университете сделана попытка решения данной задачи за счет использования в лабораторном учебном процессе современного дорогостоящего оборудования центра коллективного пользования.

Студенты первого и второго курсов практических всех специальностей и направлений изучают химию в качестве общеобразовательной дисциплины. Большинство студентов не сдают вступительный экзамен по химии, поэтому первые занятия в процессе обучения начинаются с входного контроля знаний и повторения школьной программы. Период адаптации первокурсников к вузовскому образованию приходится на первый месяц после 1 сентября. Затем, согласно графика лабораторных занятий, выполняются работы с применением следующего основного оборудования: универсального СЭМ-комплекса Нитегра Прима (Россия), системы электронно-лучевого напыления ВАК 501Evac (Швейцария), системы измерения характеристик материалов и приборов 4200-SCS (США), установки приварки контактов FINEPLACER "Lambda" (Германия), высокотемпературной печи RHTH 20/150 (Германия), спектрометра СУР «Реном» (Россия) и др.

В списке тем лабораторных работ с применением дорогостоящего оборудования такие, как «Получение методом анодного окисления пленок пористого оксида алюминия», «Получение и изучение свойств наночастиц серебра», «Синтез углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза ацетилена», «Получение свинцового глета и свинцового сурика из отходов аккумуляторных батарей», «Химическое текстурирование и исследование методом атомно-силовой микроскопии поверхности пластин кремниевых солнечных элементов», «Синтез нитевидных кристаллов

кремния методом химического газофазного осаждения» и др.

В ходе выполнения работ студенты знакомятся с современными физико-химическими методами исследования, методами химического получения и анализа материалов, приобретают первые навыки работы с объектами нанометрового размера, узнают жесткие требования к чистоте производства и т.п. Для выполнения лабораторных работ были выбраны такие методики, которые позволяют полностью выполнить задания практикума за установленное время и не требуют специальной подготовки. Каждая работа предваряется теоретическим введением, которое может играть роль конспекта лекций. Представление полученных результатов в отчете включает в себя фотографии электронно-микроскопического или АСМ-изображения полученных образцов материалов, таблицы с характеристиками, графики зависимостей и т.п.

Выполняя данные лабораторные работы будущие инженеры, магистры и бакалавры расширяют свой кругозор, проникаются чувством уважительного отношения к ним как к будущим специалистам, которым нужны серьезные знания и умения. В атмосфере лабораторного творчества неорганическая химия не воспринимается как второстепенный предмет, который можно учить спустя рукава. Вместе с тем, преподаватель, передавая в руки студентам прецизионный инструмент, используемый им самим, вынужден этот инструмент описывать, анализировать, а значит, открывать для себя иные форматы и технологии работ, которые в последующем может использовать. В ходе занятий устраняются недостатки в учебной подготовке и психологической адаптации студентов младших курсов.

Важнейшим итогом проведения занятий с применением оборудования центра коллективного пользования является выбор из наиболее способных студентов кандидатов на будущую научно-исследовательскую работу. При этом центр коллективного пользования не только повышает эффективность использования дорогостоящего оборудования, но и создает новые уникальные возможности для привлечения молодежи к научным исследованиям.

Использование дорогостоящего прецизионного оборудования при проведении лабораторного практикума по неорганической химии наряду с подбором лекционного материала, исходя из важности и значимости знаний по химии для будущей деятельности инженера, в значительной степени повышает мотивацию в изучении химических дисциплин, положительным образом влия-

ет на рост успеваемости по предмету и способствует достижению главной цели – научить студентов учиться и обеспечить достаточный уровень знаний для дальнейшего обучения другим дисциплинам в техническом вузе.

Кафедра химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Ясиюкевич Л.В. // Успехи современного естествознания. 2009. № 5. С. 75–77;
Yasyukevich L.V. // Advances of modern natural science. 2009. N 5. P. 75–77 (in Russian).

Б.С. Рыбальченко

ИННОВАЦИИ В ОБРАЗОВАТЕЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ В ФИЛИАЛЕ РГУ НЕФТИ И ГАЗА В Г. ТАШКЕНТЕ

(Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
филиал РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, г. Ташкент)
e-mail: rybalchenko.vladimir@yandex.ru

Инновационное развитие общества ставит перед высшей школой задачу качественной подготовки специалистов, способных как создавать объекты инновационной деятельности, так и обеспечивать их практическую реализацию. В этой связи невозможно не отметить ту роль, которую играет и будет играть образование. Образовательный процесс можно рассматривать как инновационный процесс, так как он является и областью создания «новаций» и объектом их практического применения.

Совершенствование образовательного процесса предусматривает решение большого числа разнообразных задач. Требуемого результата можно достичь за счет внедрения педагогических новаций, профильного и дистанционного обучения, создания новых информационно-коммуникационных технологий и, конечно, за счет создания современной материальной базы образовательного процесса.

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина является одним из мировых лидеров высшего нефтегазового образования. Уже более 80 лет наш вуз осуществляет подготовку специалистов для нефтегазовой отрасли. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина недавно получил категорию национального исследовательского университета. Статус ведущего вуза нефтегазового профиля требует постоянной работы в области инноваций в образовании. Данное направление является важным направлением в

деятельности педагогического коллектива как головного ВУЗа, так и его филиала в г. Ташкенте.

Даже в рамках преподавания фундаментальных дисциплин, в которых содержательная часть, регламентируемая требованиями государственного образовательного стандарта, является фундаментальной и меняется незначительно, важно использование нововведений.

На современном этапе развития общества одним из приоритетных направлений совершенствования системы образования является активное использование информационно-компьютерных технологий. Главная, стратегическая задача информатизации образования – предоставление участникам педагогического процесса новых, реальных возможностей реализации прав на выбор источников, условий и форм образования в специально создаваемой для этого среде.

Активное применение мультимедийных технологий позволяет существенно расширить рамки существовавших ранее образовательных технологий. Именно поэтому при разработке концепции реализации образовательного процесса на филиале Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина в Ташкенте в качестве приоритетного направления рассматривалось широкое внедрение современных компьютерных технологий. Эти технологии являются, хотя и сложным, но одновременно довольно удобным инструментом, методом и средством обучения. Мы учитывали, что эти технологии не

должны полностью заменять традиционные формы и методы обучения, а призваны дополнять и расширять возможности их реализации.

Политика информатизации образования, проводимая на филиале РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, строится на основе совершенствования и развития единой образовательной информационной среды, развитии системы дистанционного образования и других видов компьютерного обучения, в том числе массовой подготовки и переподготовки педагогических кадров. Среди основных задач информатизации образовательного процесса на филиале РГУ им. И.М. Губкина можно выделить следующие:

- оснащение филиала компьютерной техникой, интерактивным оборудованием и программными средствами;
- обеспечение доступа к информационным ресурсам, развитие телекоммуникаций;
- развитие системы дистанционного образования;
- организация мониторинга образовательного процесса.

Филиал располагает оборудованными современной техникой поточными аудиториями, позволяющими осуществлять чтение лекций с использованием мультимедийных средств, компьютерными классами, лабораториями, позволяющими проводить практические занятия с их компьютерным сопровождением.

В своей работе на отделении химии филиала РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина в г. Ташкенте со студенческой аудиторией, будущими специалистами нефтегазовой отрасли, мы выделяем три основных направления практической реализации возможностей информационно-компьютерных технологий при изучении химических дисциплин. К ним относятся:

- совершенствование базовой составляющей процесса обучения – лекционного курса;
- внедрение мультимедийных технологий в лабораторный практикум;
- обеспечение реализации возможностей данных технологий для обеспечения самостоятельной работы студентов;
- мониторинг текущей успеваемости студентов и реализация рейтинговой системы ее оценки.

Лекции, читаемые в рамках программ химических дисциплин (общей химии, физической и коллоидной химии, органической химии, химии нефти и газа, технологии переработки нефти и газа) сопровождаются мультимедийными презентациями (среда Power Point). Можно отметить, что лекции стали более информативными. Анимация, высококачественные цветные фотографии, видеофрагменты, таблицы и организационные диаграм-

мы способствуют большей наглядности представляемого материала, что приводит к лучшему пониманию и усвоению предмета. В качестве иллюстраций в лекциях широко используются авторские фотографии, сделанные в химических лабораториях, в том числе и зарубежных, разнообразных выставках и музеях и, конечно, на химических и нефтехимических предприятиях, нефтяных и газовых промыслах. Мы считаем очень важным показывать на конкретных примерах роль химических знаний в решении реальных задач, стоящих перед нефтегазовой промышленностью.

На филиале университета внедрена система дистанционных лекций по большой группе учебных дисциплин. Ведущие преподаватели головного вуза имеют возможность непосредственно из головного вуза в г. Москве читать лекции студентам филиала в Ташкенте. При чтении дистанционных лекций преподаватель имеет обратную связь со студентами, работает в тесном контакте с аудиторией, может, как задавать вопросы аудитории, так и отвечать на вопросы студентов.

Особая роль отводится компьютерным технологиям в лабораторном практикуме. Нами накоплен опыт визуализации составляющих лабораторных работ с помощью средств мультимедиа. Наиболее важные аспекты теории, контрольные задания, особенности методики проведения экспериментов, важнейшие положения техники безопасности, необходимый справочно-информационный материал – все это визуализируется сопровождающими лабораторный практикум компьютерными презентациями. Компьютерные презентации лабораторного практикума позволяют познакомить студентов не только с имеющимися в лаборатории методами и приборами, но и дать наглядную информацию об ином, в том числе самом совершенном, оборудовании ведущих мировых фирм. Кафедра готовится к постановке новых лабораторных работ с использованием более современного оборудования, предусматривающего компьютерное сопровождение и обработку результатов экспериментов.

Информационную поддержку процесса обучения осуществляет информационно-ресурсный центр (ИРЦ) филиала РГУ нефти и газа в Ташкенте. Компьютеры центра, подключенные к сети интернет, позволяют студентам получать необходимую информацию для организации самостоятельной работы. На сайте кафедры представлены разнообразные методические материалы, позволяющие сделать самостоятельную работу студентов существенно более эффективной. Фактически студенты получают в свое распоряжение достаточно полные методические комплексы по

изучаемым химическим дисциплинам. Высокий рейтинг посещаемости сайта подтверждает значимость его информационных ресурсов в учебно-воспитательном процессе.

Для эффективного внедрения комплекса информационно-коммуникационных технологий в учебный процесс высшего учебного заведения и повышения качества образования необходимо активизировать работы по созданию разнообразных компьютерных обучающих и контролирующих программ, компьютерных электронных учебников, мультимедийных презентаций и других материалов. Работа в этом направлении потребует объединения усилий педагогического сообщества. Совместная работа и международная интеграция

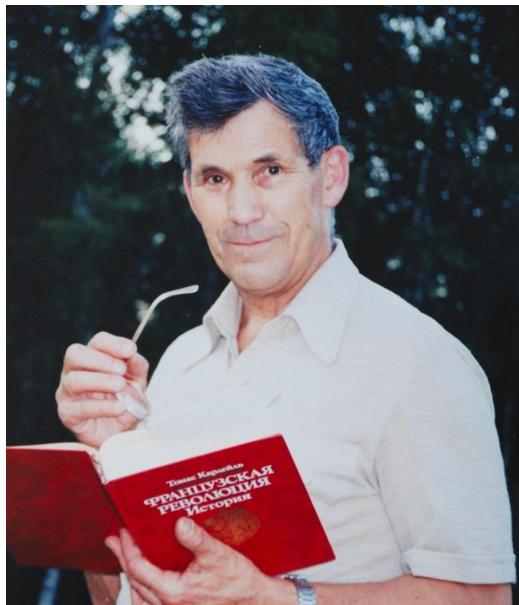
на уровне министерств, заинтересованных организаций, вузов, и других научных учреждений необходима и для создания и развития образовательного портала по вопросам преподавания химических дисциплин. Для координации усилий в этом направлении, повышения эффективности данной работы и обеспечения широкого распространения лучших достижений в области преподавания химических дисциплин считаем целесообразным создание методического центра по проблемам химического образования в высшей школе. Начать такую работу можно с создания методического центра, объединяющего, например, нефтегазовые вузы и их филиалы.

АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ МАКСИМОВ

(1938 – 2012 гг.)

19 сентября 2012 г. скончался доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, профессор Ивановского государственного химико-технологического университета Александр Иванович Максимов.

Александр Иванович Максимов родился 24 июля 1938 г. Нерчинске (Читинская область). После окончания средней школы с серебряной медалью он поступил в Ивановский химико-технологический институт (ныне – Ивановский государственный химико-технологический университет), который с отличием окончил в 1960 г. Здесь А.И. Максимов еще студентом начал заниматься научной работой под руководством профессора К.С. Краснова. Здесь же сразу по окончании учебы Александр Иванович начал и педагогическую деятельность, пройдя все ступени от ассистента до профессора, заведующего кафедрой технологии приборов и материалов электронной техники. Лишь на некоторое время расставался он с *Alma Mater*: сначала в 1962 году, когда поступил в аспирантуру в Институте химической физики АН СССР, а затем в 1987 году, перейдя в Институт химии неводных растворов АН СССР, чтобы целиком посвятить себя науке. Однако Ученый и Учитель в нем неразделимы, и А.И. Максимов всегда успешно совмещал научные исследования и преподавательскую работу. Он читал несколько лекционных курсов студентам Высшего химического колледжа РАН, руководил работой аспирантов, будущих бакалавров и магистров. Своим учителем его могут назвать более 30 кандидатов наук, 4 доктора наук, а также сотни инженеров, научных работников и руководителей производства – выпускников ивановского химтеха.



Основное научное направление профессора А.И. Максимова – физическая химия плазмы и неравновесных процессов. В этой области им опубликовано более 400 научных работ, включая монографии, статьи, авторские свидетельства на изобретения и патенты. Александр Иванович – соавтор ряда монографий и учебников: «Химическая кинетика и катализ» (1985 г.), «Низкотемпературная плазма» (1991 г.), «Энциклопедия низкотемпературной плазмы» (2001 г., 2007 г.), «Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов» (2004 г.), «Химическая термодинамика» (2007 г.). А.И. Максимов – лауреат премии Международной академической издательской компании «Наука / Интерperiодика» за лучшую публикацию в издаваемых ею журналах за 2000 г.

Пожалуй, главным итогом жизни профессора Максимова можно считать созданную им научную школу, которая занимается исследованиями физической химии гетерогенных плазмохимических процессов и разработкой плазменных технологий для текстильной и легкой промышленности. Представители этой школы работают сегодня не только в Ивановском государственном химико-технологическом университете и Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, но и в Ивановском архитектурно-строительном университете, Ивановской сельскохозяйственной академии и в ряде других вузов и исследовательских институтов. Благодаря работам этой школы созданы не только плазмохимические технологические процессы обработки тканей и полимерных материалов, но и новое оборудование, которое успешно эксплуатируется в промышленности. Исследования и разработки А.И. Максимова и его учеников известны не только в нашей стране, но и за рубежом.

Профессора Максимова отличали огромная работоспособность, широчайшая эрудиция, постоянный творческий поиск и нестандартный взгляд на любую проблему. Александр Иванович всегда находил новые точки роста в интересующих его научных направлениях. В последние годы он активно развивал подход к исследованию химически реагирующей неравновесной плазмы как нелинейной самоорганизующейся системы, изучал пути объединения высокой активности плазменных систем с селективностью химических процессов, протекающих в растворах.

Александр Иванович щедро делился своими знаниями и новыми идеями с учениками. Лекции и доклады профессора Максимова отличались не только глубиной содержания, но и яркостью и образностью изложения. Он увлекал слушателей, звал за собой.

А.И. Максимов выполнял большую научно-организационную и общественную работу. В течение ряда лет он являлся членом Совета по химической термодинамике РАН, возглавлял Ивановское областное отделение общества «Знание», участвовал в организации ряда конференций, семинаров и симпозиумов, работал в редколлегиях журналов «Известия вузов. Химия и химическая технология» и «Текстильная химия».

Научная, педагогическая и общественная деятельность профессора Максимова получила высокую оценку. А.И. Максимов – Заслуженный деятель науки Российской Федерации, действительный член Академии инженерных наук России, Заслуженный изобретатель, лауреат премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники.

Жизненный путь профессора А.И. Максимова является примером бескорыстного служения науке, которой он был предан до последних своих дней.

Коллеги и ученики

С прискорбием узнали о кончине замечательного ученого и педагога, лауреата Премии Правительства РФ в области науки и техники, Заслуженного деятеля науки, главного научного сотрудника ИХР РАН, доктора химических наук профессора Александра Ивановича Максимова.

Его жизненный путь является примером многолетнего бескорыстного служения науке. Он обладал широкой эрудицией и его исследования всегда были образцом комплексного подхода к решению сложнейших задач физики и химии плазмы. Его всегда окружали ученики, которым он отдавал свои знания и тепло души.

Это невосполнимая утрата для всех нас и для науки, которой он был предан до последних своих дней. Еще раз хотим выразить свое искреннее и глубокое соболезнование родным и близким Александра Ивановича, его коллегам и ученикам. Память о нем всегда будет с нами.

Заместитель Председателя Научного совета РАН по проблеме «Физика низкотемпературной плазмы» д. ф.-м. н. Ю.А. Лебедев,

старший научный сотрудник Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова РАН, лауреат Государственной премии СССР, к.х.н. А.Б. Гильман,
начальник лаборатории кинетики слабоионизованной плазмы Троицкого института инновационных и термоядерных исследований, д.ф.-м. н. Ю.С. Акишев

СОДЕРЖАНИЕ
ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ**Душина С.В., Шарнин В.А., Александрийский В.В.**

Новые возможности сольватационно-термодинамического подхода для описания роли растворителя в реакциях комплексообразования 3

ХИМИЯ(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)**Черкалин М.С., Бобова Т.А., Колобов А.В.**

Сульфонилхлориды арилпиридазинонов и сульфониламиды на их основе 13

Жанситов А.А., Мартыненко А.И., Попова Н.И., Филатова М.П., Хаширова С.Ю., Сивов Н.А.

Исследование особенностей строения гуанидинсодержащих мономеров методом ЯМР спектроскопии 16

Репкин Н.М., Нестерова Т.Н., Дружинина Ю.А., Леванова С.В., Саркисова В.С.

Идентификация продуктов термического разложения некоторых алкилбифенилов 21

Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Иванова А.А., Кошель Г.Н., Хренова В.В., Кириллова Н.Н.

Жидкофазное окисление смеси изомеров изопропилтолуола до гидропероксидов 26

Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Крутова О.Н.Стандартная энталпия образования *L*-аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе 28**Нгуен Тхи Ха, Меркин А.А., Комаров А.А., Лефедова О.В.**

Кинетика гидрогенизации замещенных нитробензолов на гетерогенных катализаторах в водных растворах 31

Исаакина А.А., Шутов Д.А., Коновалов А.С., Борисов А.В., Бобкова Е.С., Рыбкин В.В.

Закономерности деструкции сульфонола в жидком катоде разряда постоянного тока атмосферного давления 35

Ильин А.А., Комаров Ю.М., Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Железнова А.Н.

Изучение процесса формирования Al-Zn-Cu катализаторов, их активность и селективность в реакции конверсии оксида углерода водяным паром 39

Соловьев М.С., Соловьев А.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г.

Исследование влияния кислоты-допанта на антикоррозионные свойства полианилина 43

Березина Н.М., Базанов М.И., До Нгок Минь, Семейкин А.С.

Электрохимические свойства 5-(3-пиридин)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфирина и его комплексов с Cu(II), Co(II) и Fe(III) 45

Щербинина О.Н., Лысенко Н.О., Федоров Ф.С.

Влияние длительности воздействия магнитного поля на раствор висмута при формировании электрохимических сплавов на основе меди и свинца 51

Иванова А.А., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Тарапов А.В., Кошель Г.Н., Петренчук Ю.А.Выделение гидропероксида *n*-цимола из продуктов жидкофазного окисления *n*-цимола методом экстракции 57**Казаков Д.А., Вольхин В.В., Боровкова И.С.**

Влияние ионного состава водного раствора на скорость гетерогенной реакции, лимитируемой массопереносом в системе газ–жидкость, в присутствии активаторов межфазного транспорта 60

Дриганович И.И., Елин Н.Н., Мизонов В.Е., Лезнова Н.Р.

Ячеичная модель ионного обмена в сферическом зерне ионита 65

Муковнин А.А., Таланов В.М.Описание фазовой диаграммы и параметра порядка твердого раствора $Ni_xFe_{1-x}Cr_2O_4$ 68**Королева А.И., Таланов В.М., Савенкова М.А.**Комплексообразование в двойной системе $RbPO_3 - Bi_2O_3$ 71**Высоковский А.С., Коротнева И.С., Курбатов В.Г., Голиков И.В.**

Комбинации поверхностно-активных веществ для осуществления прививочной сополимеризации в эмульсии 75

Смирнова С.Ю., Соловьев М.Е.

Квантово-химическое исследование реакции отрыва водорода в углеводородных радикалах полиненасыщенных жирных кислот 78

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Шорин С.В., Ксандров Н.В., Пастухова Г.В., Солдатов А.В.

Получение гранулированных сложных удобрений на основе карбамида и аммофоса в скоростном барабанном грануляторе 82

Конькова Т.В., Алешина М.Б., Садыков Т.Ф., Никифорова М.А., Михайличенко А.И., Либерман Е.Ю.

Гетерогенные катализаторы фентона для очистки сточных вод от органических красителей 85

Овчинников Л.Н., Овчинников Н.Л.

Расчетно-экспериментальные исследования получения органоминеральных сорбентов на основе торфа 89

Морозов Л.Н., Румянцев С.В., Буров А.В., Колосовский А.Л.

Моделирование режимов эксплуатации рециклической схемы синтеза амиака 93

Мизонов В.Е., Крупин С.В., Шелатонова К.А., Баранцева Е.А.

Оптимальное позиционирование подачи сегрегирующего компонента в смеситель непрерывного действия 97

Рудобашта С.П., Махмуд С.Ю.

Математическое моделирование процесса мембранный дистилляции 100

Лабутин А.Н., Невиницын В.Ю.

Синергетический синтез системы управления химическим реактором 104

Лабутин А.Н., Чешинский М.А.

Оптимизация газожидкостного процесса оксиэтилирования спиртов 108

Капранова А.Б., Никитина Ю.В., Лебедев А.Е., Зайцев А.И.

Моделирование профиля криволинейной лопасти центробежного распылителя вязкой жидкости 113

Капранова А.Б., Никитина Ю.В., Лебедев А.Е.

Способ оценки скорости «срыв» вязкой жидкости при выходе из камеры центробежного распылителя 116

Лебедев А.Е., Зайцев А.И., Капранова А.Б., Петров А.А.

Метод определения коэффициента неоднородности смеси при взаимодействии разреженных потоков 119

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Полторацкий Г.М., Евдокимов А.Н., Курзин А.В.

Давление пара в системах метanol – азид тетраметиламмония и метанол – азид тетраэтиламмония 122

Золотухина Е.В., Губанова Т.В., Гаркушин И.К.

Трехкомпонентная система KF–KBr–KVO₃ 124

НАУЧНЫЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Таланов В.М.

Ритмокаскады в Периодической системе (опыт преподавания теории периодического закона) 127

Ушакова Ю.Н., Калинина Л.А., Голованова Т.А.

Организация самостоятельной работы студентов химического факультета в вятском государственном университете 130

Небольсин В.А.

Об опыте использования современного дорогостоящего оборудования центра коллективного пользования при проведении лабораторного практикума по неорганической химии в техническом университете 132

Рыбальченко В.С.

Иновации в образовательном процессе в филиале РГУ нефти и газа в г. Ташкенте 134

ПЕРСОНАЛИИ

Александр Иванович Максимов (1938 – 2012 гг.) 137

CONTENTS

REVIEWS

Dushina S.V., Sharnin V.A., Aleksandriyskiy V.V.

New opportunities of solvation-thermodynamic approach to description of solvent role for complexation reactions..... 3

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)**Cherkalin M.S., Bobova T.A., Kolobov A.V.**

Sulfonylchlorides of arylpyridazinones and sulfonylamides on their base 13

Zhansitov A.A., Martynenko A.I., Popova N.I., Filatova M.P., Khashirova S.Yu., Sivov N.A.

Study of structure peculiarities of guanidine containing-monomers by NMR spectroscopy 16

Repkin N.M., Nesterova T.N., Druzhinina Yu.A., Levanova S.V., Sarkisova V.S.

Identification of thermal decomposition products of some alkylbiphenyls..... 21

Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Ivanova A.A., Koshel G.N., Khrenova V.V., Kirillova N.N.

Liquid phase oxidation of isopropyltoluene isomers mixture to hydroperoxides..... 26

Kochergina L.A., Emelianov A.V., Krutova O.N.Standard enthalpy of *L*-alanine formation and its dissociation products in aqueous solution 28**Nguyen Thi Thu Ha, Merkin A.A., Komarov A.A., Lefedova O.V.**

Kinetics of hydrogenation of substituted nitrobenzenes on heterogeneous catalysts in aqueous solutions..... 31

Isakina A.A., Shutov D.A., Konovalov A.S., Borisov A.V., Bobkova E.S., Rybkin V.V.

Destruction of sulfonol in liquid cathode of direct current discharge at atmospheric pressure 35

Iliyn A.A., Komarov Yu.M., Smirnov N.N., Iliyn A.P., Zheleznova A.N.

Process study of Al-Zn-Cu catalysts formation, their activity and selectivity in reaction of carbon oxide conversion with water vapor 39

Solodov M.S., Solodov A.S., Soboleva E.S., Koshel S.G.

Study of influence of acid-dopant on corrosion properties of polyaniline 43

Berezina N.M., Bazanov M.I., Do Ngok Min, Semeiykin A.S.

Electrochemical properties of 5-(3'-pyridyl)-2,3,7,8,12,18-hexamethyl-13,17-diethylporphin and its complexes with Cu(II), Co(II) and Fe(III) 45

Shcherbinina O.N., Lysenko N.O., Fedorov F.S.

Duration influence of magnetic field impact upon bismuth solution at electrochemical alloys formation on base of copper and lead 51

Ivanova A.A., Kurganova E.A., Rumyantseva Yu.B., Tarasov A.V., Koshel G.N., Petrenchuk Yu.A.Isolation of hydroperoxide of *p*-cymene from products of liquid-phase oxidation of *p*-cymene with extraction method .. 57**Kazakov D.A., Vol'khin V.V., Borovkova I.S.**

Influence of aqueous solution ionic composition on rate of heterogenic reaction limited by gas-liquid mass transfer in presence of interfacial transport activators..... 60

Driganovich I.I., Yelin N.N., Mizonov V.E., Leznova N.R.

Cell model of ion exchange in spherical ionite bead 65

Mukovnin A.A., Talanov V.M.Description of phase diagram and order parameter of $Ni_xFe_{1-x}Cr_2O_4$ solid solution..... 68**Korolyova A.I., Talanov V.M., Savenkova M.A.**Complexation in double system $RbPO_3 - Bi_2O_3$ 71**Vysokovskiy A.S., Korotneva I.S., Kurbatov V.G., Golikov I.V.**

Surfactant combinations for carrying out emulsion graft-copolymerization 75

Smirnova S.Yu., Solovyov M.E.

Quantum-chemical investigation of hydrogen detachment reaction in hydrocarbon radicals of poly-unsaturated fatty acids 78

C H E M I C A L T E C H N O L O G Y
(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Shorin S.V., Ksandrov N.V., Pastukhova G.V., Soldatov A.V.	
Obtaining granulated complex fertilizers on base of carbamide and ammophos in high-speed drum granulator.....	82
Kon'kova T.V., Alekhina M.B., Sadykov T.F., Nikiforova M.A., Mikhaylichenko A.I., Lieberman E.Yu.	
Heterogeneous fenton catalysts for waste water purification from organic dyes	85
Ovchinnikov L.N., Ovchinnikov N.L.	
Digital and experimental studies of preparing organic-mineral sorbents on peat base	89
Morozov L.N., Rumyantsev S.V., Burov A.V., Kolosovskiy A.L.	
Simulation of running regimes of recycling scheme of ammonia synthesis	93
Mizonov V.E., Krupin S.V., Shelatonova K.A., Barantseva E.A.	
Optimal set-in of feed of segregating component to continuous mixer	97
Rudobashta S.P., Mahmud S.Yu.	
Mathematical modelling membrane distillation process.....	100
Labutin A.N., Nevinitsyn V.Yu.	
Synergetic synthesis of chemical reactor control system.....	104
Labutin A.N., Cheshinskii M.A.	
Gas-liquid process optimization of alcohols oxyethylination	108
Kapranova A.B., Nikitina Yu.V., Lebedev A.E., Zaiytsev A.I.	
Modeling curvilinear blade profile for centrifugal sprayer of viscous liquid.....	113
Kapranova A.B., Nikitina Yu.V., Lebedev A.E.	
Method of evaluation of "breaking" velocity of viscous fluid at chamber outlet of centrifugal sprayer	116
Lebedev A.E., Zaytsev A.I., Kapranova A.B., Petrov A.A.	
Determination method of coefficient of heterogeneity of mixture at interaction of rarefied flows	119

S H O R T C O M M U N I C A T I O N S

Poltoratskiy G.M., Evdokimov A.N., Kurzin A.V.	
Vapor pressures for methanol - tetramethylammonium azide and methanol - tetraethylammonium azide systems	122
Zolotukhina E.V., Gubanova T.V., Garkushin I.K.	
Three-component system KF-KBr-KVO ₃	124

S C I E N T I F I C A N D M E T H O D O L O G I C A L P R O B L E M S

Talanov V. M.	
Rhythm- cascades in Periodic table. Teaching experience of theory of periodic law.....	127
Ushakova Yu.N., Kalinina L.A., Golovanov T.A.	
Organization of individual work of students of chemical faculty in vyatka state university.....	130
Nebol'sin V.A.	
On experience of modern expensive equipment of centre for collective use at laboratory workshop on inorganic chemistry in technical university.....	132
Rybal'chenko V.S.	
Innovations in teaching process in branch of oil and gas RSU in Tashkent city	134

P E R S O N A L S

Alexander Ivanovich Maximov (1938 – 2012 гг.)	137
--	-----

A B S T R A C T S

S.V. DUSHINA, V.A. SHARNIN, V.V. ALEKSANDRIYSKII

**NEW OPPOTUNITIES OF SOLVATION-THERMODYNAMIC APPROACH TO DESCRIPTION
OF SOLVENT ROLE FOR COMPLEXATION REACTIONS**

The development of the solvation-thermodynamic approach as a tool for interpretations of complexation thermodynamic data is presented in following directions: 1. A ligand donor centre solvation contribution and 2. A metal ion coordination centre; 3. accounting the central ion solvate formation equilibrium in the equation of a complex particle stability constant ; 4. A solvent transfer thermodynamic characteristic change in the ratio of solvation reagents contributions.

Key words: thermodynamics, complexation, solvation, nicotinamide, enthalpy, Gibbs's energy

M.S. CHERKALIN, T.A. BOBOVA, A.V. KOLOBOV

SULFONYLCHLORIDES OF ARILPYRIDAZINONES AND SULFONYLAMIDES ON THEIR BASE

Novel sulfonylchlorides and sulfonlamides derivatives containing pyridazinon fragment were obtained.

Key words: aldol condensation, Friedel-Crafts acylation, pyrinazinon, sulfochlorination

A.A. ZHANSITOV, A.I. MARTYNENKO, N.I. POPOVA, M.P. FILATOVA, S.YU. KHASHIROVA,
N.A. SIVOV

**STUDY OF STRUCTURE PECULIARITIES OF GUANIDINE CONTAINING-MONOMERS
BY NMR SPECTROSCOPY**

New methacrylate monomer derivatives: methacrylate guanidine, methacryloyl guanidine and its hydrochloride as well as a number of model methacrylate compounds (corresponding acid, sodium salt and amide, methacryloyl chloride, methylmethacrylate, guanidine and its hydrochloride) were investigated by NMR spectroscopy method. The structure of synthesized monomers was determined, and dependence of spectral characteristics on structure of investigated compounds and used solvent was shown.

Key words: NMR spectroscopy, methacryloyl guanidine, methacryloyl guanidine hydrochloride, methacrylate derivatives, deuterated solvents

N.M. REPKIN, T.N. NESTEROVA, YU.A. DRUZHININA, S.V. LEVANOVA, V.S. SARKISOVA
IDENTIFICATION OF THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS OF SOME ALKYLBIPHENYLS

The identification of products of thermal decomposition of 4-methylbiphenyl, 4,4'-di-methylbiphenyl and 4-tert-butylbiphenyl was carried out using chemical methods and chromatography-mass spectrometry.

Key words: alkylbiphenyl, chromatography-mass spectrometry, identification

Yu.B. RUMYANTSEVA, E.A. KURGANNOVA, A.A. IVANOVA, G.N. KOSHEL,
V.V. KHRENOVA, N.N. KIRILLOVA

**LIQUID PHASE OXIDATION OF ISOPROPYL TOLUENE ISOMERS MIXTURE
TO HYDROPEROXIDES**

The reaction of liquid phase oxidation of isopropyltoluene isomers to isopropyltoluene hydroperoxides in the presence of initiator – isopropylbenzene hydroperoxide and nitrogen-containing catalyst was studied.

Key words: liquid phase oxidation, *m*-, *p*-, *o*-, isomers of isopropyltoluene, isopropylbenzene hydroperoxide, N-hydroxyphthalimid, isomerization

L.A. KOCHERGINA, A.V. EMELIANOV, O.N. KRUTOVA

**STANDARD ENTHALPY OF L- ALANINE FORMATION AND ITS DISSOCIATION PRODUCTS IN
AQUEOUS SOLUTION**

The heat effects of dissolution of crystalline *L*-alanine in water and solutions of potassium hydroxide at 298.15K were determined by direct calorimetry. The standard enthalpies of *L*-alanine formation and its products dissociation in aqueous solution were calculated.

Key words: thermodynamics, amino acid, dipeptides, solutions, *L* –alanine, calorimeter

NGUYEN THI THU HA, A.A. MERKIN, A.A. KOMAROV, O.V. LEFEDOVA
KINETICS OF HYDROGENATION OF SUBSTITUTED NITROBENZENES ON HETEROGENEOUS CATALYSTS IN AQUEOUS SOLUTIONS

The rate of hydrogenation of substituted nitrobenzenes on heterogeneous catalysts in aqueous solutions of 2-propanol was established to depend on the alcohol content. Depending on the mole fraction of 2-propanol, a monotonic change in the solubility of nitro compounds and the shift of K-bands in their EAS is observed. It is significant that the dependence between these characteristics and kinetic parameters of hydrogenation of substituted nitrobenzenes keeps linear one. The transition from water-alcohol media to water solutions of alcohols containing additives of acid or base results in disturbance of these linear relations.

Key words: nitrobenzene, hydrogenation, 2-propanol, rate, adsorption, acetic acid, sodium hydroxide, skeletal nickel

A.A. ISAKINA, D.A. SHUTOV, A.S. KONOVALOV, A.V. BORISOV, E.S. BOBKova, V.V. RYBKIN
DESTRUCTION OF SULFONOL IN LIQUID CATHODE OF DIRECT CURRENT DISCHARGE AT ATMOSPHERIC PRESSURE

The kinetics of the sulfonol (sodium alkylbenzene sulfonate) decomposition in water solution at the atmospheric pressure direct current air discharger action was investigated. Effect of the discharge current and initial solution concentration on the destruction rate of the sulfonol was studied. On the base of the IR spectra analysis of the treated solutions some assumptions on the sulfonol decomposition products were supposed.

Key words: sulfonol, liquid cathode discharge, decomposition kinetics

A.A. ILIYN, Yu.M. KOMAROV, N.N. SMIRNOV, A.P. ILIYN, A.N. ZHELEZNOVA
PROCESS STUDY OF Al-Zn-Cu CATALYSTS FORMATION, THEIR ACTIVITY AND SELECTIVITY IN REACTION OF CARBON OXIDE CONVERSION WITH WATER VAPOR

The possibility of mechanochemical synthesis of Al-Zn-Cu catalysts by mechanochemical activation of copper and zinc oxides with ammonium carbonate followed by addition of γ -Al₂O₃ was shown. The influence of promoter additions, hydrothermal and thermal treatments of the mass was studied. The activity and selectivity of the samples in the conversion reaction of CO with water vapor to hydrogen were investigated.

Key words: Al-Zn-Cu catalysts, mechanochemical synthesis, carbon monoxide conversion reaction

M.S. SOLODOV, A.S. SOLODOV, E.S. SOBOLEVA, S.G. KOSHEL
STUDY OF INFLUENCE OF ACID-DOPANT ON CORROSION PROPERTIES OF POLYANILINE

Corrosion studies were carried out of polyaniline doped with inorganic and organic acids. Corrosion currents were determined for the polyaniline coatings. The influence of acid-dopant on corrosion properties of polyanilinewas was established.

Key words: polyaniline, corrosion, corrosion potential, corrosion current, dual protective mechanism

N.M. BEREZINA, M.I. BAZANOV, DO NGOK MIN, A.S. SEMEIYKIN
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF 5-(3'-PYRIDYL)-2,3,7,8,12,18- HEXAMETHYL-13,17-DIETHYLPORPHIN AND ITS COMPLEXES WITH Cu(II), Co(II) AND Fe(III)

The comparative investigation of electrochemical and electrocatalytical properties of 5-(3'-pyridyl)-2,3,7,8,12,18-hexamethyl-13,17-diethylporphin (H₂mono-Py[3]P) and their complexes (M(mono-Py[3]P)), where M = Cu(II), Co(II) И Fe(III) was carried out using the cyclic voltammetry method in 0.1 M KOH. The influence of quantity of pyridyl fragments and the metal nature on character of cyclic I,E-curves, values of redox potentials and electrocatalytic activity of compounds in reaction of ionisation of molecular oxygen was established.

Key words: voltammetry, porphyrins, electroreduction, molecular oxygen

O.N. SHCHERBININA, N.O. LYSENKO, F.S. FEDOROV
DURATION INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD IMPACT UPON BISMUTH SOLUTION AT ELECTROCHEMICAL ALLOYS FORMATION ON BASE OF COPPER AND LEAD

Impact of preliminary treatment duration of bismuth salt solution in constant magnetic field upon kinetic of formation of Bi-Cu, Bi-Pb, Bi-Pb-Cu, Bi-Cu-Ca, Bi-Pb- Ca, Bi-Pb-Cu-Ca alloys by the method of electrochemical intercalation was studied. Diffusion-kinetic characteristics of penetration process were calculated. The stability of forming phases was determined.

Key words: copper and lead alloys with bismuth and calcium, intercalation, kinetics, diffusion, magnetic field

*A.A. IVANOVA, E.A. KURGANNOVA, Yu.B. RUMYANTSEVA, A.V. TARASOV, G.N. KOSHEL,
Yu.A. PETRENCHUK*

ISOLATION OF HYDROPEROXIDE OF *p*-CYMENE FROM PRODUCTS OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF *p*-CYMENE WITH EXTRACTION METHOD

A possibility of isolation of hydroperoxide of *p*-cymene (HPC) and *p*-cymene from products of its liquid phase oxidation with efficiency more than 95 % by liquid extraction with a solution of a water-methanol with concentration of 80 % was established. The isolated p-cymene is undergone to repeated oxidation without essential change of process parameters.

Key words: extraction, p-cymene, p-cymene hydroperoxide, distribution factor

D.A. KAZAKOV, V.V. VOL'KHIN, I.S. BOROVKOVA

INFLUENCE OF AQUEOUS SOLUTION IONIC COMPOSITION ON RATE OF HETEROGENIC REACTION LIMITED BY GAS-LIQUID MASS TRANSFER IN PRESENCE OF INTERFACIAL TRANSPORT ACTIVATORS

The influence of aqueous solution ionic composition on the rate of heterogenic reaction of sulfite ions oxidation limited by gas-liquid mass transfer in the presence of interfacial transport activators was investigated. The possibility to predict the effect of electrolytes on the reaction rate on the base of data on their influence on water structure and the solubility of O₂ was shown.

Key words: heterogenic reaction, gas-liquid system, interfacial transport activators, oxygen, structure-forming ions, structure-breaking ions

I.I. DRIGANOVICH, N.N. YELIN, V.E. MIZONOV, N.R. LEZNOVA

CELL MODEL OF ION EXCHANGE IN SPHERICAL IONITE BEAD

A cell mathematical model of the process of ion exchange in a spherical ionite bead was proposed. The process was reduced to the spherically symmetric problem of diffusion with the step change of diffusion coefficient on the bead surface. The rules of constructing the transition matrix for the problem were proposed. Some examples of the ion exchange kinetics at different ratio of impurity diffusion coefficients in solution and inside the bead are presented.

Key words: ion exchange, spherical ionite bead, impurity concentration, diffusion, reaction kinetics, state vector, transition probabilities matrix

A.A. MUKOVNIN, V.M. TALANOV

DESCRIPTION OF PHASE DIAGRAM AND ORDER PARAMETER OF Ni_xFe_{1-x}Cr₂O₄ SOLID SOLUTION

In the frame of phenomenological theory of second-kind phase transitions for thermodynamic potential which is invariant with respect to the group of transformations C_{3V} (3m), the shape of temperature and concentration dependencies of components of order parameter was predicted for Ni_xFe_{1-x}Cr₂O₄ system.

Key words: phase diagram, phase transition, order parameter

A.I. KOROLYOVA, V.M. TALANOV, M.A. SAVENKOVA
COMPLEXATION IN DOUBLE SYSTEM RbPO₃ – Bi₂O₃

The components interaction of RbPO₃ – Bi₂O₃ system on interface melt-solid phase and in solid phase was studied by the methods of physical-chemical analysis. The formation of new compounds 2RbPO₃ – Bi₂O₃ melting with decomposition and RbPO₃ – Bi₂O₃ melting congruent was established. According to results of IR spectroscopy and chromatography the anions of isolated compounds refer to chain methaphosphates.

Key words: methaphosphates, bismuth oxide (III), phase diagram, complexation, anions linear structure, methaphosphates glasses

A.S. VYSOKOVSKIY, I.S. KOROTNEVA, V.G. KURBATOV, I.V. GOLIKOV
SURFACTANT COMBINATIONS FOR CARRYING OUT EMULSION GRAFT-COPOLYMERIZATION

The use of surfactant synergy combinations at the obtaining the seed copolymer lattices was established to be the most preferable. For carrying out the graft copolymerization in emulsion it is necessary to take into account both the surfactant synergistic combination efficiency and different ability of the specific components of the mixture to adsorb on the surface of polymer particles.

Key words: graft-copolymers, mixed micelles, synergism, latex particles diameter

S.Yu. SMIRNOVA, M.E. SOLOVYOV

QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF HYDROGEN DETACHMENT REACTION IN HYDROCARBON RADICALS OF POLY-UNSATURATED FATTY ACIDS

The quantum-chemical method DFT B3LYP/6-31G* was used for calculation of thermodynamic functions of hydrogen detachment reaction in the hydrocarbon radical of fatty acids of different unsaturation. The influence of position of the reactionary center with respect to double bonds and to conformation of bisallilic group on the reactivity of the compounds in reaction under consideration was analyzed.

Key words: DFT B3LYP/6-31G*method, polyunsaturated fatty acids, pentadienil radical, reaction energy, reaction enthalpy

S.V. SHORIN, N.V. KSANDROV, G.V. PASTUKHOVA, A.V. SOLDATOV

OBTAINING GRANULATED COMPLEX FERTILIZERS ON BASE OF CARBAMIDE AND AMMOPHOS IN HIGH-SPEED DRUM GRANULATOR

The process of obtaining granulated complex fertilizers was considered. The mechanical-and-physical and chemical properties of the obtained fertilizers were studied.

Key words: carbamide, ammophos, granulating, drum granulator, mineral fertilizers

T.V. KON'KOVA, M.B. ALEKHINA, T.F. SADYKOV, M.A. NIKIFOROVA A.I. MIKHAIYLICHENKO, E.Yu. LIEBERMAN

HETEROGENEOUS FENTON CATALYSTS FOR WASTE WATER PURIFICATION FROM ORGANIC DYES

Cobalt and cerium oxides applied on the aluminium oxide, silica gels, and amorphous aluminosilicate were investigated in process of catalytic oxidation of methyl orange by hydrogen peroxide in aqueous solutions. The greatest activity and stability in conditions under study showed the catalyst on the base of aluminum oxide that allow recommending it for the further researches of processes of waste water treatment from organic compounds.

Key words: liquid phase catalytic oxidation, hydrogen peroxide, transition metals oxides, dyes

L.N. OVCHINNIKOV, N.L. OVCHINNIKOV

DIGITAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF PREPARING ORGANIC-MINERAL SORBENTS ON PEAT BASE

Results of experimental – statistical modeling and optimization of technological conditions for obtaining the effective granulated sorbents on the base of peat and mineral additives – clay and gypsum are given.

Key words: peat, clay, sorbents, optimization, granulation, drying

L.N. MOROZOV, S.V. RUMYANTSEV, A.V. BUROV, A.L. KOLOSOVSKIY

SIMULATION OF RUNNING REGIMES OF RECYCLING SCHEME OF AMMONIA SYNTHESIS

The numerical simulation of recycling scheme of ammonia catalytic synthesis was carried out using operating parameters of real industrial unit. The effect of pressure, temperature of ammonia condensation as well as the effect of catalytic activity on unit productivity and the degree of nitrogen-hydrogen mixture processing into a final product was shown.

Key words: ammonia synthesis, recycling schemes, feedback

V.E. MIZONOV, S.V. KRUPIN, K.A. SHELATONOVA, E.A. BARANTSEVA

OPTIMAL SET-IN OF FEED OF SEGREGATING COMPONENT TO CONTINUOUS MIXER

A mathematical model of formation of mixture quality at the outlet of a continuous mixer with the feed of segregating component to an intermediate cross section of the mixer is proposed. It is shown that there is the optimal position of this cross section that provides the maximum mixture quality at the outlet. The position of the optimal cross section depends strongly on the segregation velocity and only slightly depends on the macro-diffusion coefficient.

Key words: continuous mixer, segregation, cell model, transition matrix of probabilities, mixture quality

S.P. RUDOBASHTA, S.Yu. MAHMUD
MATHEMATICAL MODELLING MEMBRANE DISTILLATION PROCESS

The mathematical model taking into account the effects of temperature and concentration polarization and steam depression over solution was presented. The steam conductivity coefficient for film membranes MFFK2, MFFK 3, MFFK4 was experimentally determined and analyzed. The equations for temperature calculation of hot and cold membrane surfaces were obtained which are necessary to consider for calculation the temperature polarization effect. The modified equation for steam conductivity in which the effect of depression of steam over a solution and concentration polarization is considered was offered. The parameter reflecting given effect was experimentally determined for sea water membrane distillation. The engineering calculation technique of membrane distillation was developed.

Key words: membrane distillation, sea water, kinetics, temperature and concentration polarization, steam depression

A.N. LABUTIN, V.Yu. NEVINITSYN
SYNERGETIC SYNTHESIS OF CHEMICAL REACTOR CONTROL SYSTEM

The paper deals with the analytical synthesis of synergetic control system of chemical reactor with a complex series-parallel exothermic reaction. Control laws synthesis is based on the analytical design of aggregated regulators approach. Proposed nonlinear control system solves the task of stabilization of target component concentration at reactor outlet and allows passing to new productivity of reactor operation automatically.

Key words: chemical reactor, synergetic control system, analytical design of aggregated regulators, invariant manifold, attractor, computer simulation

A.N. LABUTIN, M.A. CHESHINSKIY
GAS-LIQUID PROCESS OPTIMIZATION OF ALCOHOLS OXYETHYLATION
A.B. KAPRANOVA, Yu.V. NIKITINA, A.E. LEBEDEV, A.I. ZAIYTSEV
MODELING CURVILINEAR BLADE PROFILE FOR CENTRIFUGAL SPRAYER
OF VISCOUS LIQUID

The method of estimation of angle characteristic for the centrifugal set-up's blade for the fluid spraying at conditions for liquid uniform flow through the chamber. The calculation was carried out taking into account the medium sliding along the curvilinear blade and functional dependence for the Newtonian viscous fluid's velocity at reactor outlet on reactor parameters in the polar coordinate system.

Key words: centrifugal sprayer, curvilinear blade, isothermal Newtonian viscous fluid, polar coordinate system, set-up's parameters, slip coefficient

A.B. KAPRANOVA, Yu.V. NIKITINA, A.E. LEBEDEV
METHOD OF EVALUATION OF "BREAKING" VELOCITY OF VISCOUS FLUID AT CHAMBER
OUTLET OF CENTRIFUGAL SPRAYER

The method of search of "breaking" velocity of liquid medium in the polar coordinate system was proposed for the Newtonian viscous fluid movement along the curvilinear blade at conditions of uniform outflow from a centrifugal sprayer chamber. The given method may be used under the designing the centrifugal set-up blade profile for the liquid dispersion.

Key words: centrifugal sprayer, curvilinear blade, isothermal Newtonian viscous fluid, movement model, polar coordinate system, device parameters

A.E. LEBEDEV, A.I. ZAYTSEV, A.B. KAPRANOVA, A.A. PETROV
DETERMINATION METHOD OF COEFFICIENT OF HETEROGENEITY OF MIXTURE
AT INTERACTION OF RAREFIED FLOWS

Using probabilistic approach the calculation method of coefficient of heterogeneity at interaction of dispersed flows of granular media was presented. The resulting expression for the coefficient of heterogeneity can be used for assessing the quality of mixture at mixing materials in a rarefied state.

Key words: process, mixing, flow, heterogeneity coefficient, concentration

**G.M. POLTORATSKIY, A.N. EVDOKIMOV, A.V. KURZIN
VAPOR PRESSURES FOR METHANOL - TETRAMETHYLAMMONIUM AZIDE
AND METHANOL - TETRAETHYLAMMONIUM AZIDE SYSTEMS**

The vapor pressure of methanol in the binary methanol - tetramethylammonium azide and methanol - tetraethylammonium azide systems was measured at different salt concentrations in the temperature range of 281.79 – 327.17 K.

Key words: vapor pressure, methanol, tetramethylammonium azide, tetraethylammonium azide

**E.V. ZOLOTUKHINA, T.V. GUBANOVA, I.K. GARKUSHIN
THREE-COMPONENT SYSTEM KF-KBr-KVO₃,**

The phase equilibria in three-component system KF-KBr-KVO₃ were studied by differential thermal analysis (DTA). The eutectic compositions was revealed (mol. %) KF 21,25 %, KBr 15 %, KVO₃ 63,75 % with melting point of 429 °C and enthalpy of melting of 184.94 J/g. Fields of crystallization of phases were differentiated.

Key words: differential thermal analysis, state diagram, phase equilibria, melting temperature

**V. M. TALANOV
RHYTHM- CASCADES IN PERIODIC TABLE. TEACHING EXPERIENCE
OF THEORY OF PERIODIC LAW**

The principles of rhythm-cascades in the periodic system of D.I. Mendeleev allowing ordering conceptions on multiform dependencies "ordinal number of elements – the physical and chemical properties of atoms and chemical compounds» were formulated. The experience of teaching the theory of the periodic law based on the proposed principles is discussed.

Key words: rhythm-cascads, periodic table, elements, teaching

**Yu.N. USHAKOVA, L.A. KALININA, T.A. GOLOVANOV
ORGANIZATION OF INDIVIDUAL WORK OF STUDENTS OF CHEMICAL FACULTY
IN VYATKA STATE UNIVERSITY**

The transition of higher education to two-level system of training raises before higher education the new challenges. The present level of requirements to graduate dictates the need for such an approach to the educational process in which a student and teacher collaboration forms a creative person who has the necessary competence and independence. Proper organization of independent work greatly helps to gain knowledge and skills necessary for future employment and career growth.

Key words: two-level system of education, competence-based approach, module-rating system of knowledge, students' independent work, self study, employer, student

**V.A. NEBOL'SIN
ON EXPERIENCE OF MODERN EXPENSIVE EQUIPMENT OF CENTRE FOR COLLECTIVE USE
AT LABORATORY WORKSHOP ON INORGANIC CHEMISTRY IN TECHNICAL UNIVERSITY**

The usage of modern precision and expensive equipment of multi-access center was shown to influence positively on motivation of students for learning chemical disciplines during laboratory courses.

Key words: collective use center, equipment, inorganic chemistry